SYNTHESE UND NMR–SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG MESITYLSUBSTITUIERTER NICHTBENZOIDER AROMATEN ZUM NACHWEIS VON RINGSTROMANISOTROPIEEFFEKTEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Günther Ott
aus Salmendingen

1980

SYNTHESE UND NMR–SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG MESITYLSUBSTITUIERTER NICHTBENZOIDER AROMATEN ZUM NACHWEIS VON RINGSTROMANISOTROPIEEFFEKTEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Günther Ott
aus Salmendingen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1980

Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Häfelinger
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

ABSTRACT

OTT, Günther

SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG MESITYL-SUBSTITUIERTER NICHTBENZOIDER AROMATEN ZUM NACHWEIS VON RINGSTROMANISOTROPIEEFFEKTEN

Im Rahmen des Nachweises von Ringstromanisotropieeffekten nach der Mesitylsondenmethode werden folgende, zu diesem Zweck erstmalig synthetisierte Modellverbindungen vorgestellt, und ihre ^{1}H-NMR-spektroskopisch gemessenen Mesitylmethylgruppenaufspaltungen $\Delta\delta$ diskutiert: Mesityl-diphenylcyclopropenylium-Kation (0.00 ppm), Dimesityl-phenylcyclopropenylium-Kation (0.11 ppm), Mesitylcyclopentadienyl-Anion (0.16 ppm), sowie alle fünf möglichen stellungsisomeren Mesitylazulene (0.27 bis 0.47 ppm) mit ihren korrespondierenden Mesitylazulenium-Kationen (0.13 bis 0.49 ppm), in denen die Möglichkeit einer Sondierung des Tropylium-Kations gegeben ist.
Die Ermittlung eines Ringstromanisotropieeffekts in den ionischen Annulenen forderte eine Separation von ringstrom- und ladungsbedingter Mesitylmethylgruppenaufspaltung in Ringstromterm $\Delta\delta_{RC}$ und Ladungsterm $\Delta\delta_{Lad}$, für die auf der Basis früherer experimenteller Ergebnisse in der Reihe der Methylbiphenyle Korrelationen in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel φ der Mesitylgruppe erstmalig entwickelt und diskutiert wurden. Die Verdrillungswinkelabhängigkeit des Ladungsterms, der laut durchgeführter CNDO/2-π-Ladungsdichteberechnungen von konjugativ mesomeren Effekten nahezu unbeeinflußt bleibt, führt zu der neuen, zwingenden Annahme einer Anisotropie des elektrischen Feldeffekts, der bisher als isotrop, d.h. in allen Raumrichtungen gleichverteilt behandelt wurde. Durch Modifizierung der Korrelationen war eine Vorausberechnung von Aufspaltungswerten $\Delta\delta$ der mesitylsubstituierten Hückel-Aromaten in Abhängigkeit von deren Konformation möglich, die durch Rückkopplung mit dem Experiment eine Prognose der Verdrillungswinkel φ der Mesitylgruppe in den untersuchten Modellverbindungen gestattete.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger in der Zeit von April 1977 bis September 1979 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger,
danke ich für die Stellung des interessanten Themas und die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem Institutsdirektor,
Herrn Professor Dr. Ernst Bayer,
danke ich für die Überlassung von Institutseinrichtungen.

Mein weiterer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für das kooperative Arbeitsklima und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0059

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Präparative Methoden	6
1.	Cyclopropenylium-Kationen	6
1.1.	Allgemeine Darstellungsmethoden	6
1.2.	Synthese der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen	9
1.3.	Synthese der Vorstufen	16
1.3.1.	Dimesitylacetylen	16
1.3.2.	Di-tert-butylacetylen	17
1.3.3.	2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid	19
1.4.	Synthese von cis-1,2-Dimesitylethylen als Referenzverbindung	20
2.	Synthese des Mesitylcyclopentadienyl-Anions	21
3.	Azulene	25
3.1.	Allgemeiner Überblick	25
3.2.	Synthesemethoden für Azulene	26
3.3.	Synthese der Mesitylazulene	30
3.3.1.	1-Mesitylazulen	31
3.3.2.	2-Mesitylazulen	33
3.3.3.	4-Mesitylazulen	36
3.3.4.	5-Mesitylazulen	39
3.3.5.	6-Mesitylazulen	42
3.3.6.	Darstellung der Mesitylazulenium-Kationen	44
III.	Eigenschaften der dargestellten Mesitylazulene	47
1.	Physikalische Daten der Mesitylazulene	47
2.	Lichtabsorptionsspektren der Mesitylazulene	48
3.	Ab initio-Berechnung für das Azulen	52

IV.	^{13}C-NMR-Spektren der dargestellten Azulene	55
V.	Protonenresonanzuntersuchungen	59
1.	Ringstrommodelle	59
2.	Die Mesitylgruppe als Ringstromsonde	63
2.1.	Zur Konformationabhängigkeit der Mesitylmethylgruppenaufspaltung in mesitylsubstituierten Aromaten	65
2.2.	Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung durch Ladungseffekte	68
3.	Untersuchung der Modellverbindungen	75
3.1.	Mesitylsubstituierte Cyclopropenylium-Kationen	75
3.2.	Mesitylcyclopentadienyl-Anion	79
3.3.	Mesitylazulene	80
3.4.	Mesitylazulenium-Kationen	83
3.5.	Vergleich der experimentell ermittelten Mesitylmethylgruppenaufspaltungen der Mesitylazulene mit den Modellrechnungen	86
VI.	Experimenteller Teil	89
1.	Allgemeines	89
2.	Darstellung der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen	92
2.1.	1,2-Dimesityl-3-phenyl-cyclopropenylium-tetra-fluoroborat	92
2.2.	Versuch zur Darstellung des 1-Mesityl-2,3-di-tert-butyl-cyclopropenylium-Kations	94
2.2.1.	Pinakolon	94
2.2.2.	2,2 -Dichlor-3,3-dimethylbutan	94
2.2.3.	tert-Butylacetylen	94
2.2.4.	2,5,5-Trimethyl-hexin-(3)-ol-(2)	95
2.2.5.	2-Chlor-2,5,5-trimethyl-hexin-(3)	96
2.2.6.	1,2-Di-tert-butylacetylen	96

2.2.7.	Umsetzung von Di-tert-butylacetylen mit 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid	97
2.3.	Versuch zur Darstellung des 1,2-Di-n-propyl-3-mesityl-cyclopropenylium-Kations	97
3.	Darstellung von cis-1,2-Dimesitylethylen	98
4.	Darstellung des Mesitylcyclopentadienyl-Anions	100
4.1.	Mesitylcyclopentadien	100
4.2.	Mesitylcyclopentadienyl-Anion	102
5.	Darstellung von Azulen	103
5.1.	König'sches Salz	103
5.2.	1-[N-Methylanilino]-pentadien-(1,3)-al-(5)	104
5.3.	1'-[1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-yliden-(5)]-cyclopentadien-(2',4')	104
5.4.	Azulen	104
6.	Darstellung von 1-Mesitylazulen	106
6.1.	Cycloheptenyl-bernsteinsäuremonoethylester	106
6.2.	Bicyclo[5,3,0]decen-($\Delta^{1,7}$)-on-(8)	106
6.3.	8-Mesityl-bicyclo[5,3,0]decadien-($\Delta^{1,7;8,9}$)	106
6.4.	1-Mesitylazulen	108
7.	Darstellung von 2-Mesitylazulen	110
7.1.	1'-[1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-yliden-(5)]-3'-mesitylcyclopentadien-(2',4')	110
7.2.	2-Mesitylazulen	111
8.	Darstellung von 4-Mesitylazulen	114
9.	Darstellung von 5-Mesitylazulen	117
9.1.	Adipinsäurediethylester	117
9.2.	Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester	117
9.3.	4-Brombuttersäureethylester	117
9.4.	2-Carbethoxy-2-(γ-carbethoxypropyl)-cyclopentanon	118
9.5.	γ-(2-Oxocyclopentyl)-buttersäure	118
9.6.	γ-(2-Oxocyclopentyl)-buttersäureethylester	118

9.7.	2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentyliden-cyanessigsäureethylester	118
9.8.	2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentan-cyanessigsäureethylester	119
9.9.	Cyclopentan-1-essigsäure-2-γ-buttersäure	119
9.10.	Bicyclo[5,3,0]decanon-(3)	119
9.11.	3-Mesityl-bicyclo[5,3,0]decen	120
9.12.	5-Mesitylazulen	122
10.	Darstellung von 6-Mesitylazulen	124
10.1.	4-Mesitylpyridin	124
10.2.	3-Mesityl-5-[N-methylanilino]-pentadien-(2,4)-yliden-phenylmethylimmonium-bromid	126
10.3.	3-Mesityl-1-[N-methylanilino]-pentadien-(1,3)-al-(5)	127
10.4.	3-Mesityl-5-[N-methylanilino]-pentadien-(2,4)-yliden-cyclopentadien	128
10.5.	6-Mesitylazulen	129
VII.	Zusammenfassung	132
VIII.	Literaturverzeichnis	136

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Frage nach einer Definition des Begriffs Aromatizität ist so alt wie das Benzol. Die besondere Stabilität und das für Olefine atypische Reaktionsverhalten dieser formal ungesättigten Verbindung legte denn auch nahe, cyclisch konjugierte Systeme an der Reaktivität dieses "Aromaten par excellence" [1] zu messen. Doch die benzolunähnliche Reaktivität des durch die "Hückel-Regel" [2] theoretisch untermauerten Cyclopentadienyl-Anions [3] zwang schon bald zu einer Aktualisierung des bis dahin gültigen Aromatizitätsbegriffs. Aromatizität wird heute eher als besondere Stabilisierung des Grundzustandes eines Moleküls begriffen, hervorgerufen durch die cyclische Delokalisierung von Elektronen mit π-Symmetrie. Auf der Grundlage dieses Verständnisses ist es möglich, aromatisches Verhalten theoretisch und experimentell zu definieren.
Die Hückel-Regel sagt für planare monocyclische Systeme mit (4n+2) π-Elektronen, aufgebaut aus trigonal hybridisierten Atomen, aromatischen Charakter voraus. Ein umfassenderes Konzept wurde später von G. Häfelinger [4] für beliebig verknüpfte mono- und polycyclische π-Systeme entwickelt, das mittels HMO-theoretischer Größen zwischen aromatischem und olefinischem Verhalten zu unterscheiden gestattet.

Die experimentellen Aromatizitätskriterien basieren auf einem Nachweis der cyclischen Elektronendelokalisation oder deren Folgen, wie Bindungslängenausgleich oder energetische Stabilisierung. Der Bindungslängenausgleich kann durch Strukturuntersuchungen ermittelt werden. Hydrier- und Verbrennungswärmen lassen Aussagen über die energetische Stabilisierung eines Moleküls zu. Die cyclische Elektronendelokalisierung von Aromaten manifestiert sich im homogenen Magnetfeld durch eine ungewöhnlich hohe Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität. Pauling [5] deutete diese

9.7.	2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentyliden-cyanessigsäureethylester	118
9.8.	2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentan-cyanessigsäureethylester	119
9.9.	Cyclopentan-1-essigsäure-2-γ-buttersäure	119
9.10.	Bicyclo[5,3,0]decanon-(3)	119
9.11.	3-Mesityl-bicyclo[5,3,0]decen	120
9.12.	5-Mesitylazulen	122
10.	Darstellung von 6-Mesitylazulen	124
10.1.	4-Mesitylpyridin	124
10.2.	3-Mesityl-5-[N-methylanilino]-pentadien-(2,4)-yliden-phenylmethylimmonium-bromid	126
10.3.	3-Mesityl-1-[N-methylanilino]-pentadien-(1,3)-al-(5)	127
10.4.	3-Mesityl-5-[N-methylanilino]-pentadien-(2,4)-yliden-cyclopentadien	128
10.5.	6-Mesitylazulen	129
VII.	Zusammenfassung	132
VIII.	Literaturverzeichnis	136

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Frage nach einer Definition des Begriffs Aromatizität ist so alt wie das Benzol. Die besondere Stabilität und das für Olefine atypische Reaktionsverhalten dieser formal ungesättigten Verbindung legte denn auch nahe, cyclisch konjugierte Systeme an der Reaktivität dieses "Aromaten par excellence" [1] zu messen. Doch die benzolunähnliche Reaktivität des durch die "Hückel-Regel" [2] theoretisch untermauerten Cyclopentadienyl-Anions [3] zwang schon bald zu einer Aktualisierung des bis dahin gültigen Aromatizitätsbegriffs. Aromatizität wird heute eher als besondere Stabilisierung des Grundzustandes eines Moleküls begriffen, hervorgerufen durch die cyclische Delokalisierung von Elektronen mit π-Symmetrie. Auf der Grundlage dieses Verständnisses ist es möglich, aromatisches Verhalten theoretisch und experimentell zu definieren.
Die Hückel-Regel sagt für planare monocyclische Systeme mit (4n+2) π-Elektronen, aufgebaut aus trigonal hybridisierten Atomen, aromatischen Charakter voraus. Ein umfassenderes Konzept wurde später von G. Häfelinger [4] für beliebig verknüpfte mono- und polycyclische π-Systeme entwickelt, das mittels HMO-theoretischer Größen zwischen aromatischem und olefinischem Verhalten zu unterscheiden gestattet.

Die experimentellen Aromatizitätskriterien basieren auf einem Nachweis der cyclischen Elektronendelokalisation oder deren Folgen, wie Bindungslängenausgleich oder energetische Stabilisierung. Der Bindungslängenausgleich kann durch Strukturuntersuchungen ermittelt werden. Hydrier- und Verbrennungswärmen lassen Aussagen über die energetische Stabilisierung eines Moleküls zu. Die cyclische Elektronendelokalisierung von Aromaten manifestiert sich im homogenen Magnetfeld durch eine ungewöhnlich hohe Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität. Pauling [5] deutete diese

Anisotropie durch das Sekundärfeld eines im Aromatenmolekül nach der Lenz'schen Regel induzierten Ringstroms.

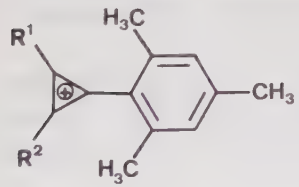
Ein Nachweis ist nun möglich durch Messung der diamagnetischen Suszeptibilität an Einkristallen, sowie durch Bestimmung eines Ringstromeffekts in der Protonenresonanz, der nach Jackman et al. [6] ein experimentelles Aromatizitätskriterium darstellen soll. Als charakteristisches Indiz dafür läßt sich die Tieffeldverschiebung exocyclischer Aromatenprotonen gegenüber olefinischen interpretieren. Protonen innerhalb oder oberhalb der Ringebene eines Aromaten, wie sie in den höheren und überbrückten Annulenen vorliegen, kommen wiederum bei höherem Magnetfeld zur Resonanz als ihre olefinische Vergleichsstandards. Das Resonanzverhalten von Aromatenprotonen fand in einer Anzahl von Ringstrommodellen (Kap. V.2.) die theoretische Deutung.

Ein anderer Weg des ^{1}H-NMR-spektroskopischen Aromatizitätsnachweises wurde von H. Musso [7] vorgeschlagen: Bei Einführung einer Mesitylgruppe (2,4,6-Trimethylphenyl-) als Substituent in ein cyclisch konjugiertes π-System kommen die o,o'-Methylgruppen infolge sterischer Hinderung in Bereichen ober- und unterhalb der Ringebene des π-Systems zu liegen. Ein Ringstromeinfluß in diesem System macht sich in einer Hochfeldverschiebung dieser Methylprotonen bemerkbar, während die p-Methylgruppe weitgehend unbeeinflußt bleibt und ein internes Referenzsignal liefert. Die gemessene Aufspaltung der Mesitylmethylprotonensignale stellt somit ein Maß für die Größe des Ringstroms in dem cyclisch konjugierten System dar. Die Mesitylgruppe als Ringstromsonde wurde bisher von Musso et al. [7-10] sowie im hiesigen Arbeitskreis [11-14] erfolgreich für den Ringstromanisotropienachweis in Benzolderivaten und kondensierten benzoiden Aromaten verwendet.

Ziel dieser Arbeit ist der Nachweis eines Ringstromanisotropieeffekts nach der Mesitylsondenmethode in den nichtalternierenden, nichtbenzoiden Systemen des Cyclopropenylium-

kations, Cyclopentadienyl-Anions, sowie des Azulens. Dabei nehmen die beiden erstgenannten Hückel-Aromaten insofern eine Sonderstellung ein, als bei ihnen die bisher wenig bedeutenden Einflüsse von Ladung und Verdrillungswinkel auf die Mesitylmethylgruppenauspaltung zunehmend in den Vordergrund treten. Eine Kenntnis dieser Nebeneffekte kann jedoch in fruchtbarer Weise für die Sondierung des nichtalternierenden Naphthalinisomers Azulen übertragen werden, das mit seiner Ladungsalternanz und den unterschiedlichen Ringgrößen eine vom Substitutionsort abhängige Mesitylmethylgruppenaufspaltung erwarten läßt.

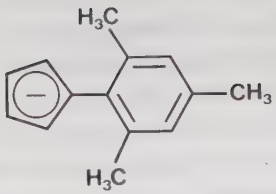
Angelpunkt der Arbeit ist daher die Synthese der dafür benötigten Modellverbindungen:



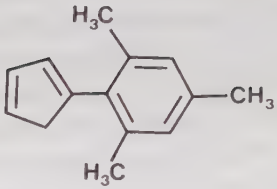
(1) — (4)

Verbindung	R^1	R^2
(1)	Phenyl	Phenyl
(2)	Mesityl	Phenyl
(3)	t-Butyl	t-Butyl
(4)	n-Propyl	n-Propyl

Mit der Synthese von (1) und (2) in eigener, früherer Arbeit [15] wurde bereits Vorarbeit zum Cyclopropenylium-Kapitel geleistet. Das Ergebnis legte für einen eindeutigen Nachweis des geringen Cyclopropenylium-Ringstroms eine Ergänzung der Meßreihe um (3) und (4) nahe, in denen die Alkylsubstituenten keinen eigenen Ringstromeinfluß besitzen, jedoch zur gewünschten Verdrillung der Mesitylsonde gegenüber der Cyclopropenylium-Ringebene beitragen dürften. Weiterhin war die Synthese von cis-1,2-Dimesitylethylen(5) als NMR-spektroskopischer Vergleichsverbindung für das "gestörte Stilbensystem" (2) vorgesehen.

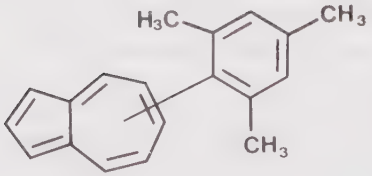


(6)

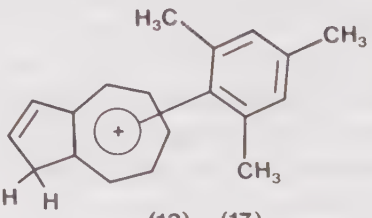


(7)

Die Modellverbindung für die Sondierung des Cyclopentadienyl-Anions ist das Mesitylcyclopentadienyl-Anion (6). Sein Vorläufer (7) kann gleichzeitig als wichtiger olefinischer Vergleichsstandard in die Messung miteinbezogen werden.
Zur Sondierung des Azulensystems sind alle fünf stellungsisomeren Monomesitylazulene (8) - (12) vorgesehen *, deren erstmalige Synthese einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet.



(8) – (12)



(13) – (17)

Gleichzeitig bot sich dabei die Gelegenheit, durch Überführung in die korrespondierenden Azulenium-Kationen (13) - (17) das Ringstromsystem des - allerdings substituierten - Tropylium-Kations zu erfassen.

---

* Zur genauen Numerierung und Formelbezeichnung siehe Kap. II.3.

Mit den erwähnten, in der Literatur durchweg noch nicht beschriebenen Modellverbindungen, ist die vielfältige Möglichkeit geboten, Ringstromeffekte in ionischen Hückel-Aromaten, sowie dem nichtalternierenden Kohlenwasserstoff Azulen mit Hilfe der Mesitylsonde zu bestimmen. Der mathematischen Eliminierung des in seiner Wirkungsweise auf die Mesitylmethylgruppenaufspaltung erst wenig erforschten Ladungseffekts kommt hierbei elementare Bedeutung zu.

II. PRÄPARATIVE METHODEN

1. Cyclopropenylium-Kationen

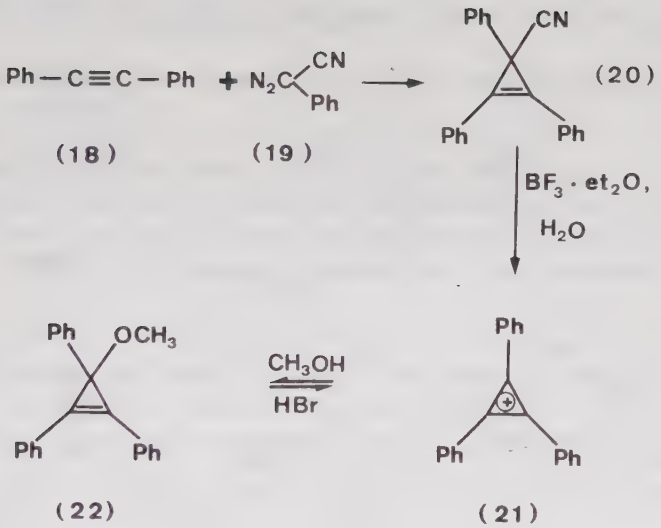
Das Kapitel der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen war bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen in der Diplomarbeit [15] und stellt in dieser Arbeit eine Ergänzung dazu dar. Um Überschneidungen weitgehend zu vermeiden, wird ein Überblick nur über solche Darstellungsmethoden gegeben, wie sie für die hier dargestellten Verbindungen von unmittelbarem Bezug sind. Für weitergehende Ausführungen sei auf [15], sowie auf die teilweise umfangreichen Übersichtsarbeiten [16-19] verwiesen.

1.1. Allgemeine Darstellungsmethoden

Das erste stabile Cyclopropenylium-Salz wurde 1957 von Breslow [20] dargestellt durch Umsetzung von Tolan (18) mit Phenyldiazoacetonitril (19). Das entstandene 1,2,3-Triphenylcyclopropenylcyanid (20) geht bei Behandlung mit feuchtem Bortrifluorid-Etherat in das gemischte Tetrafluoroborat/Hydroxyfluoroborat des 1,2,3-Triphenylcyclopropenylium-Kations (21) über (Syntheseschema I).

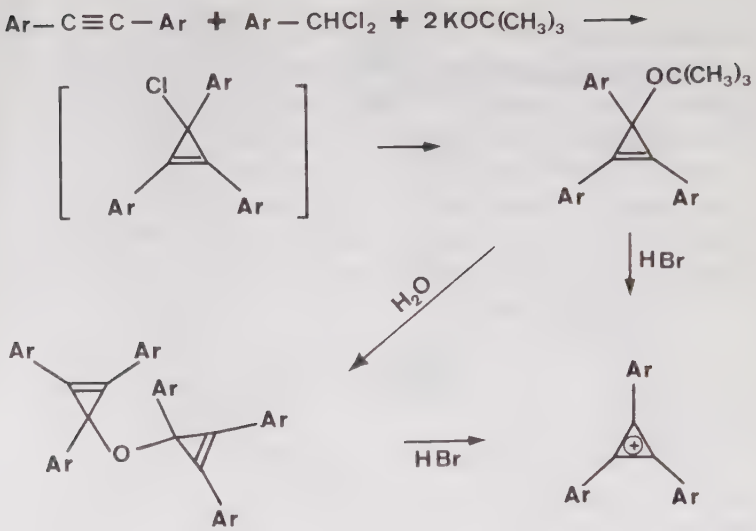
In Gegenwart von Methanol erleidet (21) nucleophile Addition zum Methylether (22), aus dem sich mit wasserfreiem Bromwasserstoff in etherischer Lösung das Triphenylcyclopropenylium-Kation (21) regenerieren läßt [21]. Die beiden letzten Reaktionsschritte bieten sich zugleich als Reinigungsmöglichkeit an.

Syntheseschema I



Diese erste Synthesemethode erwies sich als ungeeignet zur Darstellung größerer Mengen des Triphenylcyclopropenylium-Kations (21). Ebenso negativ verlief der Versuch, auf diesem Wege zu anderen arylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen zu gelangen [22]. Eine breitere Anwendung findet die Addition von Arylchlorcarbenen an diarylsubstituierte Acetylene, die von Breslow und Chang [22] zur Darstellung anisylsubstituierter Cyclopropenylium-Kationen herangezogen wurde (Syntheseschema II).

Syntheseschema II



Die Addition des Arylchlorcarbens *, in situ erzeugt aus dem entsprechenden Benzalchlorid unter der Einwirkung von Kalium-tert -butylat, führt zum Triarylcyclopropenylchlorid, das unter den experimentellen Bedingungen durch überschüssiges Alkoholat in den Triarylcyclopropen-tert -butylether überführt wird. Dieser hydrolysiert interessanterweise beim Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser zum symmetrischen Bis-triarylcyclopropenether. Beide Ether lassen sich durch Behandlung mit wasserfreiem Bromwasserstoff in nahezu quantitativer Ausbeute in das Triarylcyclopropenylium-bromid über-

---

* Ein intermediäres Auftreten eines Arylchlorcarbens ist nicht gesichert. Diese Terminologie wird jedoch einfachheitshalber und in Anlehnung an die Lit. 22) beibehalten.

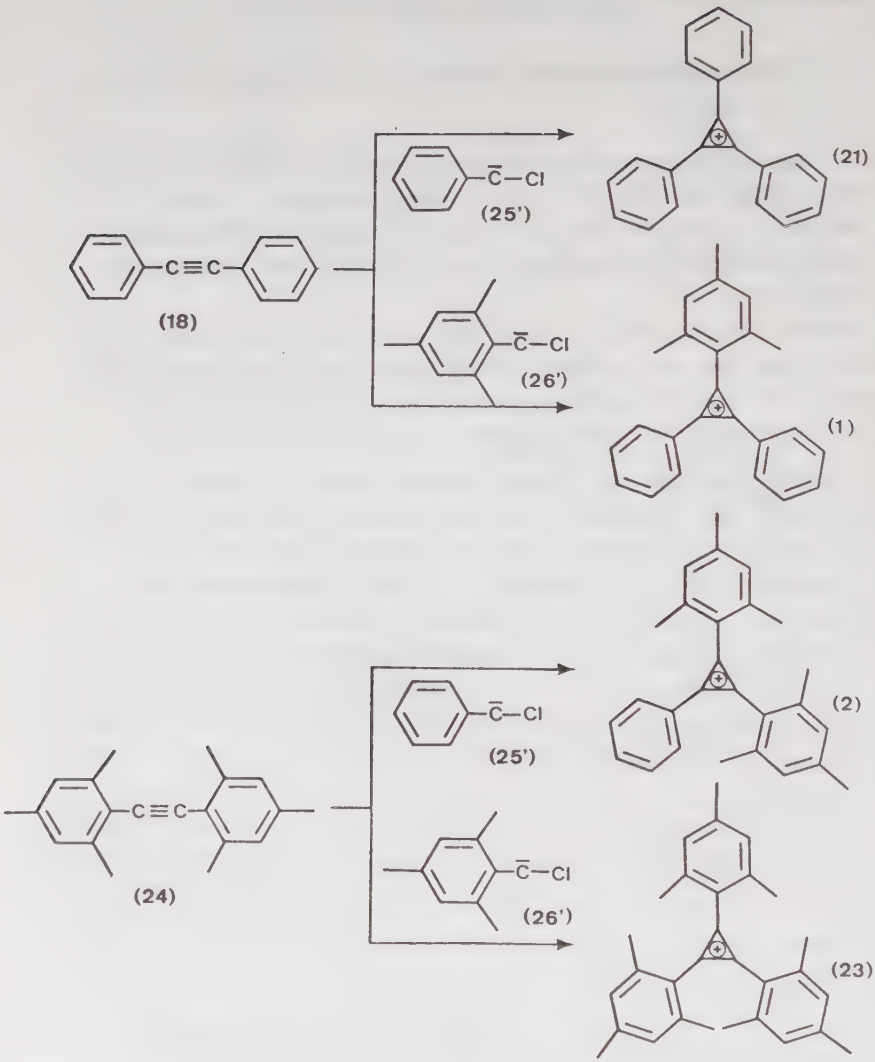
führen. Als vorteilhaft erweist sich, daß die Ether nicht isoliert zu werden brauchen, da das Cyclopropenylium-Salz aus den unpolaren Lösungen ausfällt und so von den übrigen Reaktionspartnern leicht abgetrennt werden kann.

1.2. Synthese der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen.

Der glatte Reaktionsverlauf der Arylchlorcarbenaddition an Diarylacetylene und die hohen Ausbeuten (bis zu 60% d.Th.) [22] legten ein analoges Vorgehen bei der Synthese der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen nahe (Syntheseschema III).
Größere Schwierigkeiten bei dieser Analogdarstellung dürften primär in der erhöhten sterischen Hinderung durch die Mesitylgruppe zu erwarten sein, der in diesem Fall durch Verlängerung der Reaktionszeiten begegnet werden sollte.

Die Reihe der mesityl-/phenyl-substituierten Cyclopropenylium-Kationen, bei denen die Phenylreste, ausgehend von (21), successive durch Mesitylgruppen ersetzt sind, war bereits Syntheseziel der Diplomarbeit, mit dem Hintergrund des Nachweises eines Ringstromeffekts in diesem kleinsten aromatischen System mit Hilfe der Mesitylsonde. Bei Verwendung von Diphenylacetylen (18) und Dimesitylacetylen (24), sowie Benzylidenchlorid (25) und 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid (26) als Carbenausgangskomponenten sollte durch entsprechende Kombination eine Darstellung aller drei mesitylsubstituierter Cyclopropenylium-Kationen (1), (2) und (23) neben dem bereits bekannten Triphenylcyclopropenylium-Kation (21) möglich sein.

Syntheseschema III



Der präparative Verlauf sei kurz beschrieben:

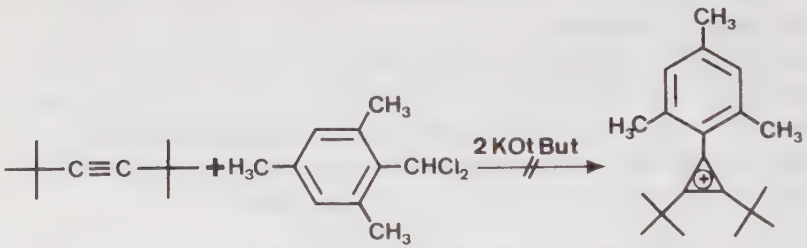
(21) wurde als Referenzsubstanz zum Zwecke der Charakterisierung der anderen Kationen ebenfalls synthetisiert nach der Originalvorschrift von Breslow und Chang [22], durch Umsetzung von (18) mit (25) in Gegenwart eines Überschusses an Kalium-tert -butylat. Nach Aufarbeitung der benzolischen Reaktionslösung zum symm. Bis-triphenylcyclopropenether wurde (21) mit wasserfreiem HBr-Gas als Bromid in Form gelber Kristalle in 50%-iger Ausbeute ausgefällt.

Die analoge Umsetzung von (18) mit (26) ergab das monomesitylsubstituierte Kation (1) als Bromid in Form zitronengelber Kristalle. Schon bei der Einführung der ersten Mesitylgruppe machte sich die sterische Hinderung dadurch bemerkbar, daß die Reaktionsdauer von 3 Std. im Falle von (21) auf 6 Std. verdoppelt werden mußte, und die Ausbeute sich auf 12% d.Th. reduzierte.
Das Kation (2) konnte nach 23 Std. Rückflußkochen von (24) mit (25) nur in Form des Tetrafluoroborats erhalten werden. Aufgrund der geringen Produktmenge konnte nur ein NMR- und UV-Spektrum der rohen Verbindung erhalten werden; eine genaue Charakterisierung war nicht möglich.

Ohne Erfolg verliefen Versuche zur Darstellung des Trimesitylcyclopropenylium-Kations (23) aus (24) mit (26'). Da das Mesitalchlorid (26) sich bei der Synthese des Kations (1) als reaktionsfähige Komponente erwiesen hat, muß der reaktionshemmende Schritt in der Addition des voluminösen Carbens (26') an die weitgehend abgeschirmte Dreifachbindung des Dimesitylacetylens (24) gesehen werden. Eine Synthese von (23) scheint zumindest auf diesem Wege nicht realisierbar zu sein.
Ein Teilziel dieser Arbeit war zunächst die vollständige Charakterisierung des Dimesityl-phenyl-cyclopropenylium-Kations (2). Nach Darstellung geeigneter Mengen an Dimesitylacetylen (24) ergab die Umsetzung von (24) und (25) in

oben beschriebener Weise (2) in einer Ausbeute von 13% d.Th.

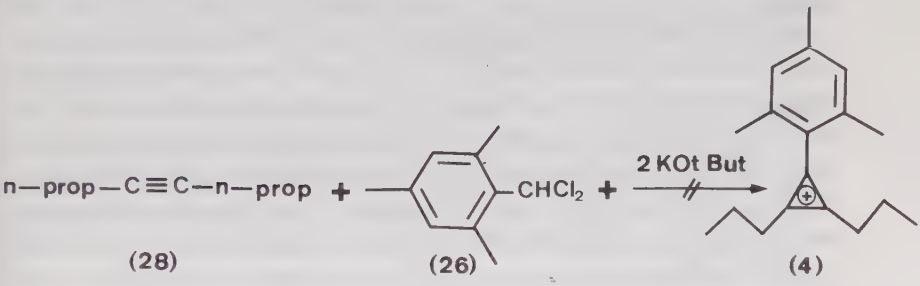
Die Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ im ^{1}H-NMR-Spektrum ergab für (1) und (2) Werte von 0.00 ppm und 0.11 ppm, die von ihrer Größenordnung her zweifelsfreie Rückschlüsse auf einen Ringstrom im Cyclopropenylium-System nicht gestatten [15]. Zur eindeutigen Bestimmung eines Ringstrom- und Ladungseffekts mit Hilfe der Mesitylsonde war es daher erforderlich, das magnetische Ringstromfeld der beiden übrigen Substituentenringe zu eliminieren und andererseits durch geeignete andere Substituenten ohne Ringstrom-anisotropieeffekt in diesen Positionen eine hinreichende Verdrillung der Mesitylsonde zu erzwingen. Diese Voraussetzung sollte in der Verbindung (3), dem Mesityl-di-tert -butyl-cyclopropenylium-Kation, erfüllt sein, dessen Synthese auf dem gleichen Weg erreicht werden sollte.



(27) (26) (3)

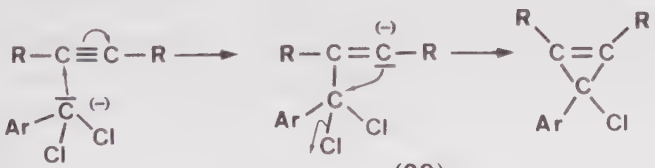
(27) (Kap. II.1.3.2.) wurde zusammen mit (26) und Kalium-tert -butylat in benzolischer Lösung 19 Std rückflußgekocht. Die gaschromatographische Überprüfung des Reaktionsverlaufs ergab keine Abnahme von (27) während dieser Zeit, und aus der aufgearbeiteten Produktlösung konnte weder mit HBr, noch mit HBF_4 ein Cyclopropenylium-Salz(3) gefällt werden; ein Hinweis, daß eine Carbenaddition nicht stattgefunden hatte.

Ebenso negativ verlief der Versuch, durch Addition von (26) an das als Handelschemikalie verfügbare Octin-(4) (28) zum Mesityl-di-n-propyl-cyclopropenylium-Kation (4) zu gelangen:



(28) (26) (4)

Das Mißlingen der Synthese von (4) und der erfolgreiche Verlauf der Darstellung von (1) deuten darauf hin, daß im Falle der Dialkyl-acetylene primär elektronische Effekte eine Addition an die Dreifachbindung verhindern. Möglicherweise könnte die Anlagerung zunächst in einem Additionsschritt eines Aryl-dichlor-carbanions an die Acetylenbindung erfolgen mit nachfolgender intramolekularer S_N-Reaktion nach dem Schema:



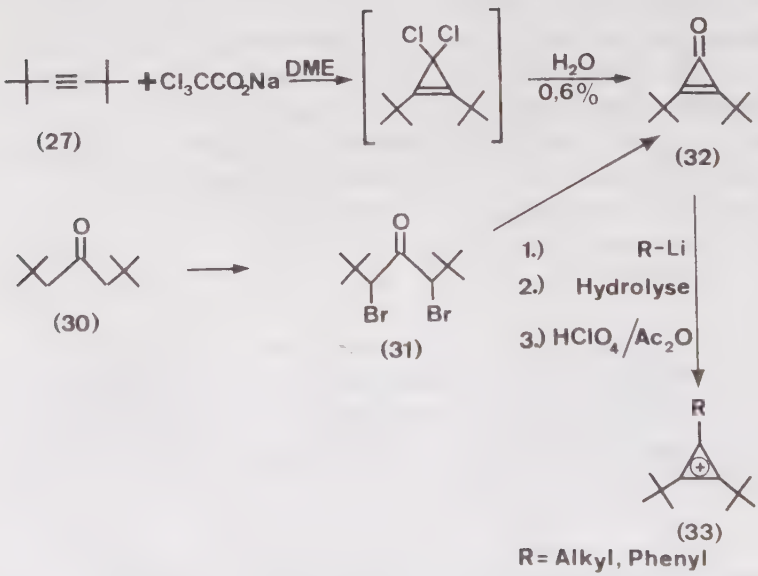
(29)

Dieser Reaktionsmechanismus würde auch die Additionsbereitschaft der Diarylacetylene und zugleich das Versagen der Reaktion bei Dialkylacetylenen erklären. Arylreste sind, soweit die sterischen Verhältnisse eine konjugative Stellung

des Arylringes gestatten, in der Lage, die anionische Ladung des Additionskomplexes (29) durch Delokalisierung zu stabilisieren, während Alkylgruppen mit ihrem +I-Effekt eine Destabilisierung des Zwischenprodukts (29) bewirken müßten.

Eine alternative Darstellungsmöglichkeit für (3) bietet der von Ciabattoni und Nathan III [23] beschriebene Syntheseweg für di-tert-butylsubstituierte Cyclopropenylium-Kationen (33) über die Addition von Organolithium-Verbindungen an das Di-tert-butyl-cyclopropenon (32) (Syntheseschema IV). Neben einigen Di-tert-butyl-alkyl-cyclopropenylium-Kationen konnte auf diese Weise auch das mit (3) eng verwandte Di-tert-butyl-phenyl-cyclopropenylium-Kation (33) dargestellt werden.

Syntheseschema IV



Den Ergebnissen von Ciabattoni und Nathan III zufolge stellt die Addition von Organolithium-Verbindungen an Cyclopropenone jedoch keine generelle Synthesemethode dar. So ergab die Addition von Phenyllithium an Di-phenyl-cyclopropenon nur das vinyloge Additionsprodukt, auch sterisch gehinderte Reste, wie tert-Butyllithium lassen sich nicht in allen Fällen addieren.

Der Syntheseversuch von (3) auf diese Weise ist von Schwierigkeiten begleitet, die sich aus der Natur des Mesityllithiums ergeben. Mes-Li besitzt eine dem tert-Butyllithium vergleichbare sterische Hinderung, und seine weitgehende Etherunlöslichkeit hat heterogene Reaktionsbedingungen zur Folge. Wie es sich im Verlauf dieser Arbeit abzeichnet, ist die Additionsbereitschaft des Mesityllithiums an α,ß-ungesättigte Ketone zudem stark vermindert (Kap. VI.4.1. und VI.6.3.), so daß im Falle einer Umsetzung mit Di-tert-butylcyclopropenon (32) mit einer geringen Ausbeute gerechnet werden muß, die nur durch Bereitstellung sehr großer Mengen an (32) kompensiert werden könnte. Eine Synthese von (32) ist wiederum angesichts der minimalen Ausbeute von 0,6% aus dem bereits aufwendig dargestellten Di-tert-butylacetylen (Kap. II.1.3.2.) indiskutabel. Damit verbleibt nur der ebenfalls mehrstufige Weg über das Di-neopentylketon (30).

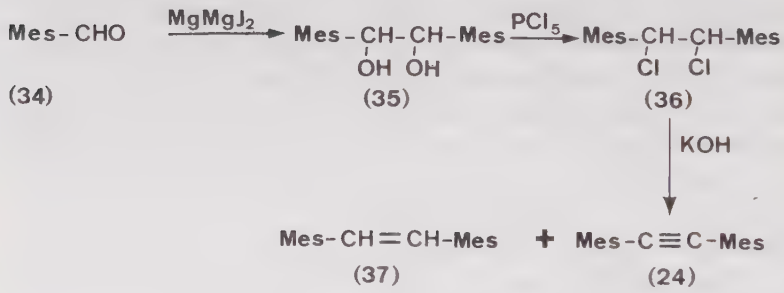
Hinsichtlich der beschränkten Erfolgsaussichten und des innerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit überproportionalen synthetischen Aufwandes wurde von einem Syntheseversuch des Di-tert-butyl-mesityl-cyclopropenylium-Kations (3) auf diesem Wege abgesehen.

1.3. Synthese der Vorstufen

1.3.1. Dimesitylacetylen (24)

Die Darstellung von (24) erfolgte, ausgehend von Mesitylaldehyd (34) (Kap. II.1.3.3.), nach der Vorschrift von Fuson et al. [24] (Syntheseschema V).

Syntheseschema V

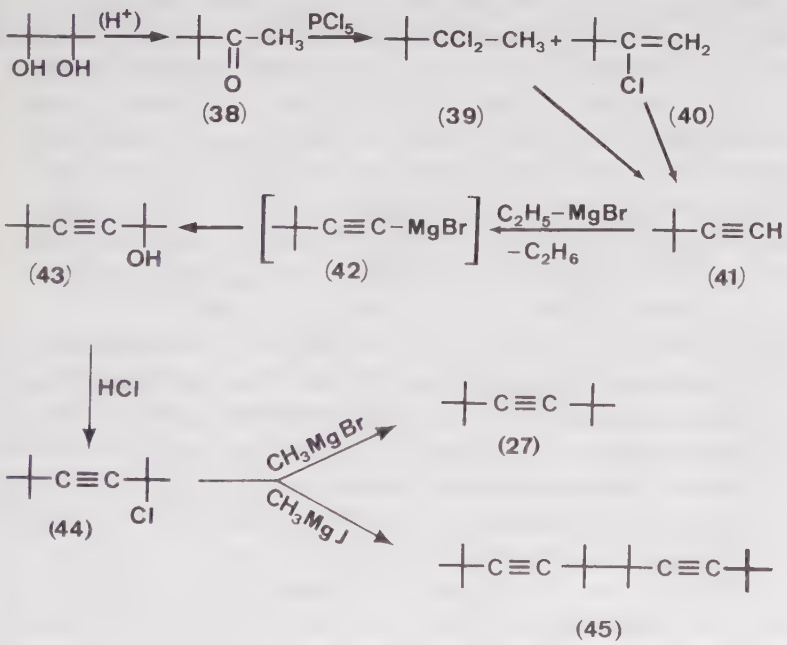


Unter dem Einfluß des "binären Salzes" $MgMgJ_2$ kondensiert der Aldehyd (34) zum Glykol (35). Der Austausch der Hydroxylgruppen gegen Chlor zum Dichlorid (36) geschieht durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid. (35) und (36) liegen infolge ihrer beiden Asymmetriezentren als Diastereomere vor (d,l-Enantiomerenpaar und optisch inaktive meso-Form), auf deren Auftrennung verzichtet wurde. Die Eliminierung von (36) erfolgte nach der Variante von Zimmerman und Dodd [25] mit KOH in n-Butanol. Neben (24) konnte trans-1,2-Dimesitylethylen (37) als Nebenprodukt isoliert werden, für dessen Bildung jedoch keine Erklärung unmittelbar evident ist.

1.3.2. Di-tert-butylacetylen (27)

(27) wurde erstmals von Hennion und Banigan, Jr. [26] synthetisiert, nach deren Vorschrift auch hier verfahren wurde (Syntheseschema VI). Der aufwendige Syntheseweg zeigte sich unumgänglich, da weder die Alkylierung von Natriumacetylid mit sekundären und tertiären Alkylhalogeniden realisierbar ist [27], noch die zweifache Grignard-Addition von CH_3MgBr an das leichter zugängliche Bis-(2-Chlor-isopropyl)-acetylen zum gewünschten (27) führt [26].

Syntheseschema VI

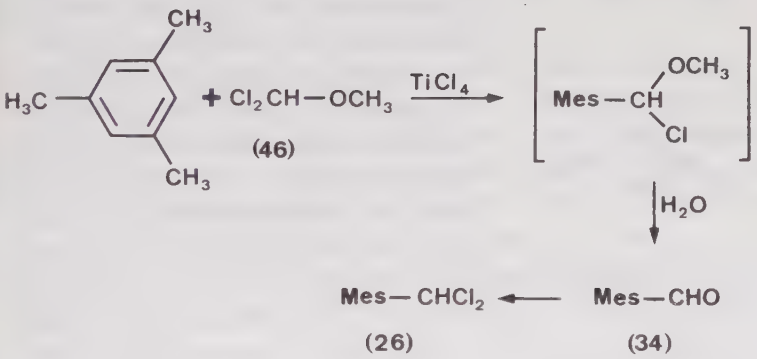


Die Zwischenstufe tert-Butylacetylen (41) wurde bereits von Bartlett und Rosen [28] beschrieben und von Puterbaugh und Newman [29] durch Verbesserung experimenteller Details modifiziert. Pinakolon (38), erhältlich durch die gleichnamige Pinakolonumlagerung von Pinakol, wurde mit PCl_5 in das Dichlorid (39) überführt. Als Nebenprodukt entstand dabei als Folge einer einfachen Eliminierung 2-Chlor-3,3-dimethyl-buten-(1) (40). Beide Verbindungen lassen sich mit KOH in Mineralöl zum Acetylen (41) eliminieren.
Der weitere Syntheseverlauf ist durch den systematischen Aufbau der zweiten tert-Butylgruppe gekennzeichnet. Die Umwandlung von (41) zum Carbinol (43), in dem bereits zwei Methylgruppen vorgegeben sind, entspricht einer technisch gängigen Äthinylierung von Aceton, die jedoch durch die elegantere Eintopfreaktion über das Grignard-Reagens (42) umgangen wurde. Die Überführung in das zur Grignard-Addition befähigte Chlorid (44) erfolgte durch Substitution mit HCl-Gas unter gleichzeitigem Entzug des Reaktionswassers durch beigemengtes $CaCl_2$. Der Aufbau der tert-Butylgruppe wurde schließlich komplettiert durch die Umsetzung von (44) mit CH_3MgBr zum Di-tert-butylacetylen (27). Das Grignard-Reagens wurde durch Einleiten von CH_3Br-Gas in gekühlten Ether bis zur errechneten Gewichtszunahme und anschließende Umsetzung dieser Lösung mit Mg-Spänen bereitet.
Bei der Umsetzung von (44) mit dem aus dem flüssigen Methyljodid leichter zugänglichen CH_3MgJ wird die bei derartigen Grignard-Reaktionen in Erscheinung tretende Wurtz-Synthese zur Hauptreaktion. Es wurde kein (27) erhalten, stattdessen konnten in 28%-iger Ausbeute lange, farblose Nadeln mit dem Fp 112,5-113° C isoliert werden. Die Verbindung ist offensichtlich mit dem von Puterbaugh und Newman [29] bei der Reaktion von (44) mit CH_3MgBr gefundenen Nebenprodukt gleichen Schmelzpunktes identisch, das sie laut Elementaranalyse als durch Dimerisierung entstandenes 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyl-decadiin-(3,7) postulieren. NMR- und Massenspektrum des hier erhaltenen (45) stützen die These dieser Autoren.

1.3.3. 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid (26)

Das bei der Synthese der mesitylsubstituierten Kationen eingesetzte 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid (26) wurde durch Umsetzung von (34) mit PCl_5 nach Asinger und Lock [30] erhalten. Der Aldehyd (34) wiederum wurde über Friedel-Crafts-Alkylierung von Mesitylen mit Dichlormethyl-methylether (46) und $TiCl_4$ als Katalysator und anschließende Hydrolyse gewonnen [31] (Syntheseschema VII).

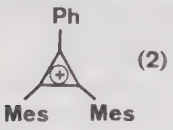
Syntheseschema VII



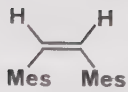
Die Darstellungen des 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorids (26) sowie des Dimesitylacetylens (37) wurden bereits an früherer Stelle beschrieben [15], so daß von einer nochmaligen Wiedergabe der Synthesevorschriften für diese beiden Verbindungen im experimentellen Teil abgesehen wird.

1.4. Synthese von cis-1,2,-Dimesitylethylen (5) als Referenzverbindung

Triarylcyclopropenylium-Kationen können im weitesten Sinne als gestörte Stilben-Systeme begriffen werden: Das dem Kation (2) entsprechende Stilben-System wird durch das cis-1,2-Dimesitylethylen (5) repräsentiert, das sich besonders hinsichtlich seiner räumlichen Struktur als geeigneter Standard für die NMR-Untersuchung von (2) anbietet. Die sterischen Verhältnisse verhindern eine Einebnung der voluminösen Mesitylringe bezüglich der Ebene des zentralen Ethylensystems, und erzwingen Verdrillungswinkel der beiden Mesitylgruppen, wie sie ähnlich auch im Cyclopropenylium-Kation (2) vorliegen dürften. Ein Unterschied in der verdrillungswinkelabhängigen Aufspaltung $\Delta\delta$ der Mesitylmethylprotonensignale der beiden Verbindungen (2) und (5) sollte somit direkte Rückschlüsse auf Ladungs- und Ringstromeffekt des Cyclopropenyliumsystems gestatten.

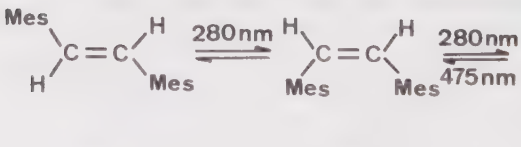


(2)

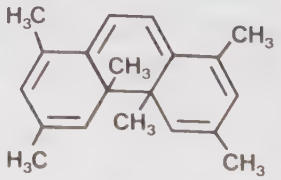


(5)

(5) wurde bisher von E. Fischer et al. [32] als Zwischenstufe bei der photochemischen Cyclisierung von trans-1,2-Dimesitylethylen (37) zum Hexamethyldihydrophenanthren (47) erzeugt:



(37) (5)



(47)

Die monochromatische Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 280 nm führt zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen (37) und (5), wobei letzteres wiederum in Photogleichgewicht mit dem Dihydrophenanthren (47) steht. (4) wandelt sich thermisch oder bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht zurück in (5).

Der Gehalt der Einzelkomponenten wurde von E. Fischer NMR-spektroskopisch aus der Reaktionsmischung bestimmt. Chem.Shift-Werte von (5) wurden ebenfalls angegeben. Die angekündigte Publikation der experimentellen Daten von reinem (5) konnte bisher jedoch nicht aufgefunden werden, sodaß eine gezielte Synthese von (5) durch Photoisomerisierung von (37) empfehlenswert schien:
In Anlehnung an obige Ergebnisse wurde eine entlüftete und mit Reinststickstoff begaste Lösung von (37) in n-Hexan mit dem polychromatischen Licht einer Hg-Mitteldrucklampe mit Vycor-Filter ($\lambda > 240$ nm) bestrahlt, und der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Erreichen des Gleichgewichts (37) $\rightleftharpoons$ (5) wurde (5) säulenchromatographisch (SiO_2/Cyclohexan) über eine abgedunkelte Säule von unumgesetztem (37) abgetrennt.

Die Massenspektren der beiden reinen Isomeren (5) (Kap. VI.3.) und (37) [15] weisen ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster auf, während ihre IR-Spektren, und insbesondere die NMR-Spektren erwartungsgemäß stark differieren.

2. Synthese des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6)

Cyclopentadiene gehen in basischem Milieu infolge der Acidität ihrer Methylengruppe bereitwillig in ihr Anion über. Die Synthese des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6) beschränkt sich somit primär auf die Darstellung des Mesitylcyclopentadiens (7), seiner konjugaten Säure.

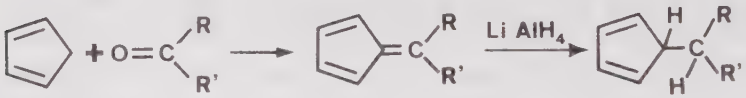
Alkylcyclopentadiene sind bisher hauptsächlich nach folgenden Methoden dargestellt worden:

a) Umsetzung von Cyclopentadienyl-Kalium mit Alkylhalogeniden in siedendem Benzol [33,34].

b) Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Cyclopentadienyl-Natrium in flüssigem Ammoniak [35].

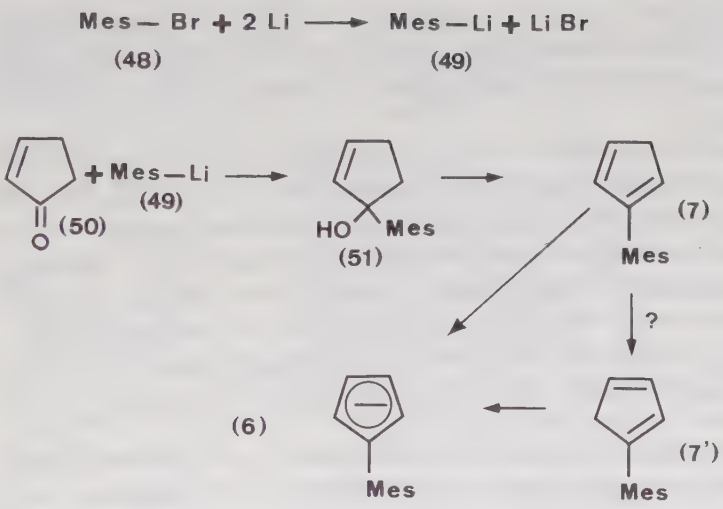
c) Umsetzung von Alkylhalogeniden mit der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens (aus Cyclopentadien und et-MgBr) [36].

d) Kondensation von Cyclopentadien mit Ketonen und Aldehyden und Hydrierung der exocyclischen Fulvendoppelbindung mittels komplexer Metallhydride [37].



Versuche, Arylcyclopentadiene nach diesen Synthesemethoden darzustellen, führten nicht zum Ziel [38]. Während Methode d) naturgemäß auf Arylcyclopentadiene nicht übertragbar ist, scheitern die Methoden a) bis c) an der erforderlichen Beweglichkeit des Halogens, die bei Halogenaromaten im allmeinen nicht gegeben ist.
Ausgehend von diesen Ergebnissen ist es daher erforderlich, das Arylcyclopentadien durch Eliminierungsreaktion aus einem bereits arylsubstituierten Vorläufer zu erzeugen. Auf diese Weise gelang Riemschneider und Nerin die Synthese des Phenylcyclopentadiens [38] als erstem Arylcyclopentadien.
Die Synthese ist auf zwei Wegen über das 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) als auch über Cyclopenten-(1)-on-(3) ⟶ 1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) realisierbar, wobei letzterer als Orientierung bei der Synthese des Mesitylcyclopentadiens (7) (Syntheseschema VIII) diente.

Syntheseschema VIII:



Bei der Addition der Mesitylgruppe an Carbonylfunktionen ist erfahrungsgemäß das Mesityllithium (49) der Mesitylgrignardverbindung vorzuziehen, die sich durch geringere Additionsbereitschaft, als Folge ihres voluminösen Grignard-Komplexes, und erhöhte Dimerisierungstendenz in Form einer Wurtz-Synthese zum Bimesitylen als weniger geeignet erweist [9,11]. Von Nachteil ist jedoch die Schwerlöslichkeit des Mesityllithiums in unpolaren Lösungsmitteln, die sich schon bei seiner Darstellung aus Brommesitylen (48) mit Li-Schnitzeln durch Erliegen der Reaktion im Anfangsstadium zu erkennen gibt. Ein nahezu vollständiger Umsatz läßt sich bei Verwendung einer Li-Metall-Dispersion in Paraffin (Kap. VI.4.1.) erzielen, aus der durch Herauslösen des Paraffins das Li in feinverteilter Form freigelegt werden kann.

Die Umsetzung von (49) mit (50) ergab nach der Hydrolyse das Carbinol (51), das nicht in Substanz isoliert wurde, da es bei der anschließenden Vakuumdestillation unter Stickstoff zu (7) dehydratisiert wurde. Der sehr langsam verlaufenden Destillation ist ein für dimere Diels-Alder-Addukte von Cyclopentadienen typischer Crackprozeß vorgelagert.
Die überraschend niedrige Ausbeute von 10% d.Th. erklärt sich dadurch, daß das Additionsprodukt sich bei der Hydrolyse durch Folgereaktionen der Isolierung entzog. Bei der Aufarbeitung konnten große Mengen eines weißen Polymers abgetrennt werden, dessen Bildung auch in einem zweiten Versuch bei inverser Hydrolyse, bei dem der Additionskomplex bei -15° C mit Methanol-Wasser unter Stickstoff zersetzt wurde, nicht unterdrückt werden konnte.

Die Lage der beiden Doppelbindungen in (7) wurde bisher nicht näher untersucht. Unklar ist, ob (7) spontan zur energetisch günstigeren Form (7') tautomerisiert ist, in der die beiden Doppelbindungen in voller Konjugation zum Aromaten-π-System stehen, wie es im Falle des Phenylcyclopentadiens beobachtet werden konnte [38]. Die Energiedifferenz der beiden Formen (7) und (7') dürfte jedoch geringer sein als die ihrer Phenyl-Analoga, da die sterische Hinderung der beiden o-CH_3-Gruppen eine coplanare Anordnung der beiden Ringe verhindert und damit die konjugative Wechselwirkung beeinträchtigt. Die Klärung der Frage bleibt einer eingehenden Analyse des Kopplungsmusters der Fünfringprotonen im NMR-Spektrum vorbehalten, auf die vorerst verzichtet wurde.
Das Mesitylcyclopentadienyl-Anion (6) wurde in Form einer NMR-Probe in CD_3OD/CD_3ONa-Lösung aus (7) erzeugt. Die Identität von (6) ist NMR-spektroskopisch durch die beim Übergang von (7) nach (6) auftretende Koaleszenz der Fünfringprotonen, und nicht zuletzt durch seine Umwandlung in einer Hafner-Azulensynthese zum 2-Mesitylazulen (9) (Kap. II.3.3.2.) hinreichend gesichert.

3. Azulene

3.1. Allgemeiner Überblick

Azulene sind Verbindungen, die das Bicyclo[5.3.0]decapentaen-System enthalten. Die Bezifferung der Ringkohlenstoffatome erfolgt gemäß dem Vorschlag von Pfau und Plattner [39] nach Abb. 1. Die ersten isolierten Azulene waren natürlicher Herkunft. Sie entstehen bei der Aufbereitung mancher pflanzlicher etherischer Öle, in denen sie sich schon in Spuren durch Blaufärbung zu erkennen geben. Die Gültigkeit der "Isoprenregel" von Ruzicka für diese "natürlichen Azulene" zeigt sinnvoll die enge Verwandtschaft zu den Sesquiterpenen ("Proazulenen"), aus denen sie durch Ringschluß, Dehydratisierung und Dehydrierung entstehen. Als wichtigste Vertreter sind das Guajazulen (52) aus Guajöl und Patchouliöl, Vetivazulen (53) aus Vetiveröl, und das Chamazulen (54) aus dem Kamillenöl zu nennen.

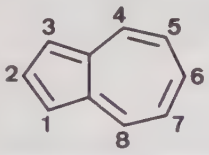
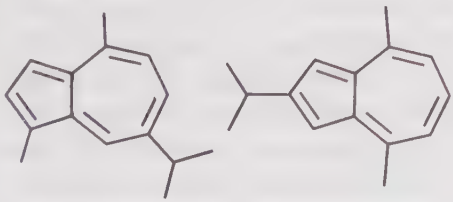
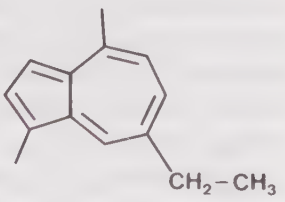


Abb. 1



(52) **(53)**



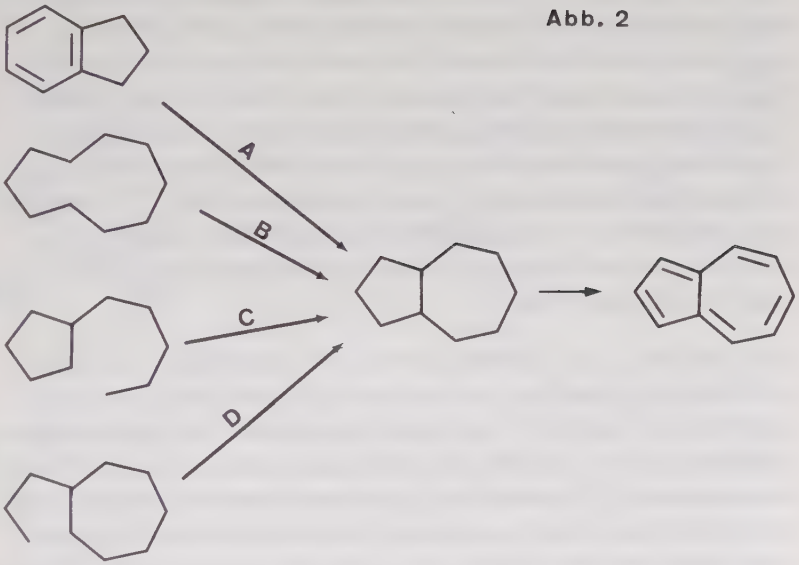
(54)

Die blaue Farbstoffklasse der Azulene zählte früher zu den Laboratoriumskuriositäten, denen die damals gültige Theorie der organischen Farbstoffe die Interpretation schuldig blieb. Als erschwerendes Moment erwies sich, daß sie sich einem systematischen Abbau entzogen, und die Konstitution der natürlichen Azulene, und insbesondere die des physiologisch wirksamen Chamazulens, durch Synthese geklärt werden mußte. Dieser Umstand brachte der Azulenchemie einen Aufschwung, der auch in der heutigen Zeit unter veränderter Zielsetzung noch andauert.

3.2. Synthesemethoden für Azulene

Der Versuch, einen Überblick über die bisher verwirklichten Synthesemethoden für Azulene zu erstellen, würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen. Die Übersicht beschränkt sich daher auf eine kürzere Wiedergabe der wichtigsten, weil universell anwendbaren Syntheseprinzipien für Alkyl- und Arylazulene, wie sie in dieser Arbeit für die Synthese der fünf stellungsisomeren Mesitylazulene von Bedeutung sind. Darüberhinaus sei auf eine Reihe von Übersichtsarbeiten [40-47] verwiesen, die die Ergebnisse der Azulenchemie von ihren Anfängen um die Jahrhundertwende bis ins Jahr 1975 referieren.
Bei der Einteilung der Synthesemethoden wird sowohl aus historischen, wie auch präparativen Gesichtspunkten, zwischen Synthesen mit und ohne Dehydrierungsschritt unterschieden. Die Methoden mit Dehydrierungsschritt waren die ersten und lange Zeit die einzigen Synthesemethoden für Azulene (Abb. 2). Ihnen ist der systematische Aufbau eines mehr oder weniger hydrierten Bicyclo[5.3.0]decan-Gerüsts gemeinsam, das im letzten Syntheseschritt in einer Dehydrierungsreaktion in das entsprechende Azulen überführt wird.

Abb. 2



Der Aufbau des Bicyclo[5.3.0]decan-Körpers ist auf vielfältige Weisen möglich, deren wichtigste sind:

A. Ringerweiterung von Indan-Derivaten
B. Transannulare Cyclisierung des Cyclodecan-Ringsystems
C. Angliederung des 7-Rings an den 5-Ring, oder Ringschluß innerhalb des 7-Rings.
D. Angliederung des 5-Rings an den 7-Ring, oder Ringschluß innerhalb des 5-Rings.

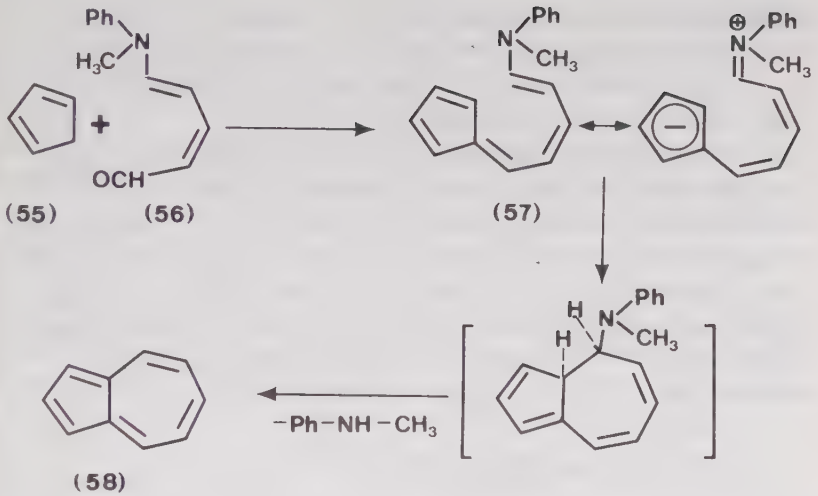
Die Ringerweiterung von Indan-Derivaten erfolgt in der Regel nach der Diazoessigestermethode [48]. Da die Reaktion stereochemisch nicht eindeutig verläuft, ergeben sich bei im 7-Ring substituierten Azulenen mitunter Stellungsisomere,

die die Überlegenheit der aufwendigeren Totalsynthesen nach den Methoden B bis D begründen. Bei der Einführung von Substituenten werden hier mehrere Wege beschritten: Der Monocyclus ist bereits substituiert, und /oder es ergibt sich nach dem Ringschluß zum Bicyclus eine funktionelle Gruppe, meist Ketogruppe, über die der Alkyl- oder Arylsubstituent als Grignard-Reagens oder in Form seiner lithiumorganischen Verbindung eingeführt werden kann. So wurden nach Methode C u.a. Trialkylazulene [49] synthetisiert. Weitere Beispiele für die Methoden C und D finden sich in dieser Arbeit bei der Synthese des 1- und des 5-Mesitylazulens.

Die am Schluß all dieser zumeist vielstufigen Synthesen stehende Dehydrierung erfolgt mit Schwefel bei ca. 220° C oder katalytisch mit Palladium/Aktivkohle bei Temperaturen oberhalb 300° C. Selen hat sich wegen der zu hohen Arbeitstemperaturen als ungeeignet erwiesen, ebenso wie das mild wirkende Chloranil, das einen hohen Ungesättigtheitsgrad des Substrats erfordert. Die Ausbeuten liegen sehr niedrig und übersteigen 10-20% nur in seltenen Fällen. Außerdem können bei den angewandten Temperaturen zuweilen Substituentenwanderungen am Azulenkern auftreten [50,51]. Angesichts dieser Umstände wird der Dehydrierungsschritt zum begrenzenden Faktor, der die Synthese nennenswerter Azulenmengen aus dem oft mühsam gewonnenen Ausgangsmaterial kaum zuläßt.

Das bislang umwälzendste Syntheseprinzip der Azulenchemie geht auf K. Ziegler und K. Hafner [37,52] zurück, die durch Kondensation der bereits ungesättigten Komponenten (55) und (56) zum Fulven (57) und nachfolgenden 10 π-elektrocyclischen Ringschluß ohne Dehydrierungsschritt zum Azulen (58) gelangten (Abb. 3). Die Synthese besticht durch ihre Kürze und die bislang ungewohnt hohen Ausbeuten bis zu 70% d.Th.

Abb. 3



Die Reaktion entspricht formal einer Angliederung des Siebenrings an den Fünfring. Als Kondensationspartner des Cyclopentadiens (55) kommen Verbindungen in Frage, die die Pentamethin-Gruppierung enthalten. Der sog. "Zincke-Aldehyd" (56) ist ein Abkömmling des Glutacondialdehyds, des "idealen" Kondensationspartners des Cyclopentadiens, der sich jedoch aufgrund seiner Instabilität der obigen Reaktion entzieht.

Als weitere Pentamethinverbindungen neben (56) sind bisher erfolgreich für die Azulensynthese verwendet worden: Pyryliumsalze [53,54], quartäre Pyridiniumsalze [55] sowie Pentamethiniumsalze [37,56].

Im 7-Ring wie im 5-Ring substituierte Azulene sind über substituierte Pentamethin-Verbindungen sowie substituierte Cyclopentadiene durch entsprechende Kombination zugänglich, mit Ausnahme der 2-Alkyl-azulene, deren Synthese nach Hafner versagt [37].

Die Ziegler-Hafner-Synthese kommt in dieser Arbeit bei der Darstellung des 2-, 4- und 6-Mesitylazulens zur Anwendung. Präparative Details werden an dortiger Stelle (Kap. II.3.3.) näher behandelt.

Aus den weiteren Azulensynthesen ohne Dehydrierungsstufe sind abschließend die japanische Methode nach Nozoe [57,58] hervorzuheben, die den umgekehrten Weg der Angliederung des 5-Rings an den 7-Ring, ausgehend von den weniger leicht erhältlichen α-Halogentroponen beschreitet, sowie die sehr junge [6+4]Cycloaddition von 6-Aminofulvenen und Thiophen-S,S-dioxiden [59,60], die der Ziegler-Hafner-Synthese an Universalität wiederum etwas nachsteht.

3.3. Synthese der Mesitylazulene

Der Nachweis eines Ringstromanisotropieeffekts in dem nichtalternierenden bicyclisch konjugierten π-System des Azulens mit Hilfe der Mesitylsonde, und damit verbundene Nachweis über dessen aromatischen Charakter ist Hauptgegenstand dieser Arbeit. Die Empfindlichkeit der Mesitylmethylgruppenaufspaltung gegenüber Ladungseffekten sowie die unterschiedliche Verdrillungsmöglichkeit der Mesitylgruppe in den einzelnen Substitutionspositionen des Azulens ließ für eine konsistente Aussage die Synthese aller fünf möglichen stellungsiosmeren Mesitylazulene wünschenswert erscheinen.

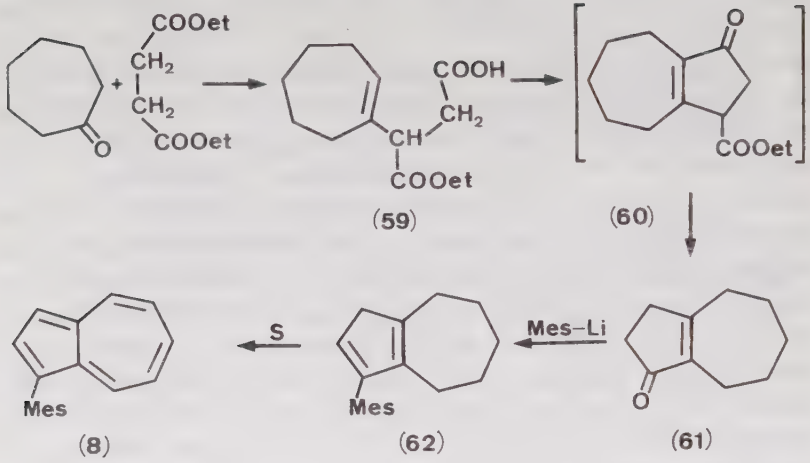
Die Syntheseplanung dieser in der Literatur bislang nicht beschriebenen Verbindungen orientierte sich an bereits verwirklichten, übertragbaren Synthesen der entsprechenden Phenyl- und Alkylazulene unter besonderer Berücksichtigung eines stereochemisch eindeutigen Reaktionsverlaufs zur Vermeidung von Stellungsisomerengemischen.

3.3.1. 1-Mesitylazulen (8)

Azulen läßt sich in 1-Stellung radikalisch substituieren. Arnold und Pahls [61] konnten durch Umsetzung von Azulen mit N-Nitroso-N-acetanilid auf diese Weise 1-Phenylazulen in 15%-iger Ausbeute erhalten. Die Rekation ist jedoch nicht auf die Darstellung von (8) übertragbar, da die intermediär entstehende Mesityldiazoniumverbindung sich durch Ringschlußreaktion zum Dimethylbenzpyrazol [62] entzieht.
Wie bereits erwähnt, ergibt die Umsetzung von substituierten Cyclopentadienen in einer Hafner-Azulensynthese im 5-Ring substituierte Azulene. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Cyclisierungsrichtung der Fulvenvorstufe, und damit die spätere Substitutionsposition im Azulen, stark von der Natur des Substituenten beeinflußt: K. Hafner [37] erhielt bei Verwendung von Alkylcyclopentadienen stets 1-Alkylazulene, während Porshnev et al. [63], ausgehend von Phenylcyclopentadien, über die ausschließliche Bildung von 2-Phenylazulen berichten. Bei Verwendung von Mesitylcyclopentadien (7) ist demnach zu erwarten, daß die noch voluminösere Mesitylgruppe ebenfalls nur die sterisch ungehinderte Cyclisierung zum 2-Mesitylazulen (9) zulassen wird. (Kap. II.3.3.2.)

Somit verblieb für die Darstellung von (8) als einzige Alternative der klassische Weg über die Dehydrierung des mesitylsubstituierten Azulenvorläufers nach Syntheseschema IX.

Syntheseschema IX



Das Ausgangsmaterial dieser Synthese, das Keton (61), wurde von Plattner und Büchi [64] beschrieben. Die Synthese ist gut reproduzierbar, und die Ausbeute konnte beim Keton (61) infolge eines vergrößerten Ansatzes noch gesteigert werden. Cycloheptanon wurde in einer Stobbe-Kondensation mit Bernsteinsäurediethylester in alkalischem Medium in den Cycloheptenyl-bernsteinsäurehalbester (59) überführt. Dieser cyclisierte unter der Einwirkung von geschmolzenem $ZnCl_2$ zum Ketoester (60), der ohne Isolierung sauer verseift und zum Keton (61) decarboxyliert wurde.

Die Addition des Mesityllithiums an (61) ergab das α,ß-ungesättigte Carbinol, das bei der Destillation zu (62) dehydratisierte. Der Umsatz erwies sich mit 4% d.Th. als äußerst gering und ließ sich auch in weiteren Versuchen nicht steigern. Unumgesetzte Anteile des Ketons (61) konnten jedoch destillativ wiedergewonnen werden.

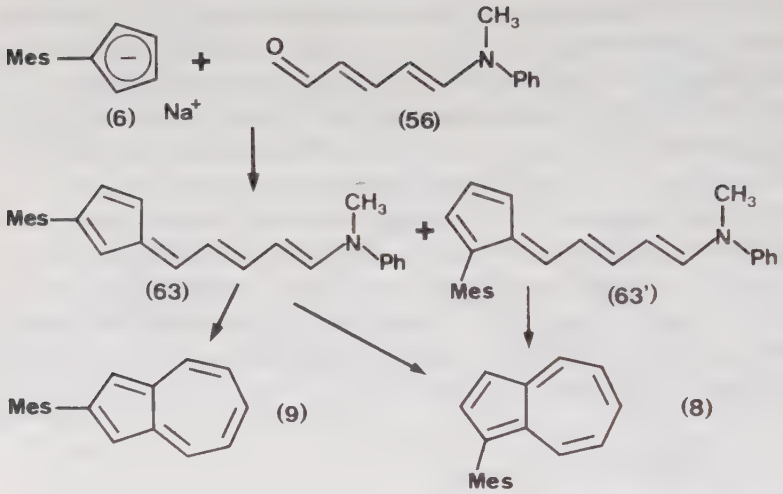
Für die Dehydrierung von (62) standen mit Pd/Aktivkohle und Schwefel zwei gängige Methoden zur Auswahl. Die katalytische Dehydrierung mit Pd/C bei 300-350° C erwies sich in der Vergangenheit zwar als die effektivste, doch konnten bei den angewandten Temperaturen vermehrt Substituentenwanderungen von der 1- in die 2-Stellung beobachtet werden [49,50]. (Das bekannteste Beispiel dieser Art bilden die Isomeren Guajazulen (52) und Se-Guajazulen, das aus ersterem durch thermische Methylgruppenwanderung in die 2-Stellung entsteht [65]). Deshalb wurde die mildere Dehydrierung mit Schwefel bevorzugt, deren Durchführung bei 220-235° C nach Endreinigung 5% kristallisiertes, reinblaues 1-Mesitylazulen (8) ergab. Im Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches konnte erwartungsgemäß kein umgelagertes 2-Mesitylazulen (9) nachgewiesen werden.

3.3.2. 2-Mesitylazulen (9)

Bieten sich bei der Synthese eines substituierten Azulens die klassische Dehydrierungsmethode über die Totalsynthese des substituierten Bicyclo[5.3.0]decan-Gerüsts ("Perhydroazulens") und eine jüngere Methode ohne Dehydrierungsschritt als Alternativen an, so ist hinsichtlich des synthetischen Aufwandes fast stets die letztere vorzuziehen.

Wie bereits im vorigen Kapitel ausgeführt, ist bei der Umsetzung von Mesitylcyclopentadien (7) in einer Hafner-Azulensynthese 2-Mesitylazulen (9) zu erwarten. Mit (7) (Kap. II.2.) und dem Zincke-Aldehyd (56) (Kap. II.3.3.3.) waren auch bereits die Ausgangsverbindungen verfügbar, mit deren Umsetzung nach Syntheseschema X die Darstellung von (9) in einem 2-Stufenschritt erreicht werden konnte.

Syntheseschema X



Die Kondensation zum Fulvenderivat (63) erfolgte unter der Einwirkung von Natriumalkoholat analog den Bedingungen von K. Hafner [37]. (63) fiel als dunkelrotes Öl an und wurde wegen der bekannten Instabilität dieser Derivate keiner weiteren Reinigung oder Analyse unterzogen. Der Kondensationsschritt verläuft über die Zwischenstufe des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6), eine mögliche Bildung des statistisch gleichwahrscheinlichen, jedoch sterisch ungünstigeren Isomers (63') ist daher nicht auszuschließen.
Die nachfolgende Cyclisierung von (63) unter Abspaltung von N-Methylanilin wurde abweichend von K. Hafner in dem hochsiedenden Triethanolamin als Lösungsmittel durchgeführt (Kap. II.3.3.3.) unter gleichzeitiger Entfernung des gebildeten Azulens durch Wasserdampfdestillation bei ca. 220° C. Bei der wiederholten säulenchromatographischen Auftrennung

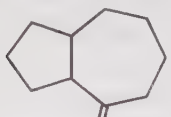
des Reaktionsprodukts an aktiviertem Aluminiumoxid mit Petrolether (40-70° C) konnte (9) als blauviolettes, hochviskoses Öl in 10%-iger Ausbeute (bezügl. (6)) isoliert werden. Daneben ließ sich ein vorauslaufendes zweites, reinblaues Azulen abtrennen, das spektroskopisch als 1-Mesitylazulen (8) (3% Ausbeute) identifiziert wurde.

Das Ergebnis ist mit Blick auf die bisherigen Befunde (Kap. II.3.3.1.) überraschend und bedarf einer kurzen, zusammenfassenden Diskussion:
Alkylcyclopentadiene ergeben nach K. Hafner [37] ausschließlich 1-Alkylazulene, während Phenylcyclopentadien nach Porshnev et al. [63] ausschließlich 2-Phenylazulen - in geringer Ausbeute von 2% d.Th. - bildet. Mesitylcyclopentadien (7) hingegen ergibt ein Isomerengemisch aus bevorzugt 2-Mesitylazulen (9) neben 1-Mesitylazulen (8). Eine Erklärung hierfür ist nicht unmittelbar verfügbar, da Strukturdaten der instabilen Fulvenzwischenstufen in keinem der drei Fälle vorliegen. Doch dürften im Falle der Alkylverbindungen Kondensations- wie Cyclisierungsschritt durch den +I-Effekt des Substituenten dirigiert sein, während im Falle der Arylderivate weder induktive noch mesomere, sondern sterische Effekte dominieren sollten. Die russischen Autoren postulieren Koplanarität von Phenyl- und Cyclopentadienring, die eine Behinderung der beiden α-Positionen bezüglich des Phenylsubstituenten bedingt und somit nur eine Reaktionsrichtung zum Kondensationsprodukt analog (63) offen läßt (vgl. Syntheseschema X). Bei den Mesitylderivaten (7), (63) und (63') ist eine solche Koplanarität nicht mehr gegeben wegen der sterischen Hinderung durch die beiden o,o'-CH_3-Gruppen. Das System weicht durch Verdrillung aus und gibt die α-Positionen für einen Angriff eher frei. Die Anwesenheit von (8) wäre dadurch erklärbar. Ein reversibles Umlagerungsgleichgewicht (8)⇌(9) wie im Falle der Phenylazulene [50] ist bei den angewandten Temperaturen mit höchster Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Nach einer neueren Arbeit [66] entsteht 2-Methylazulen doch als Nebenprodukt des 1-Methylazulens. Die Tatsache, daß ersteres früher übersehen wurde, läßt auf geringe Mengen schließen. In diesem Licht ist auch das Ergebnis von Porshnev et al. kritischer zu sehen: Mögliche Spuren des labilen 1-Phenylazulens als Nebenprodukt neben 2% 2-Phenylazulen könnten sich einem experimentellen Nachweis leicht entziehen.

3.3.3. 4-Mesitylazulen (10)

Das mit (10) eng verwandte 4-Phenylazulen wurde erstmals von Pfau und Plattner [39] durch Schwefeldehydrierung von Bicyclo [5.3.0]-2-phenyl-decanol-(2) erhalten, das seinerseits durch Grignard-Addition von Ph-MgBr an das sog. "Hückel-Keton" [67] (64) zugänglich ist. Diese Pionierarbeit verdient insofern Erwähnung, als sie den ersten chemischen Beweis für das Vorliegen eines Bicyclo[5.3.0]-decan-Gerüsts im Azulen erbrachte.



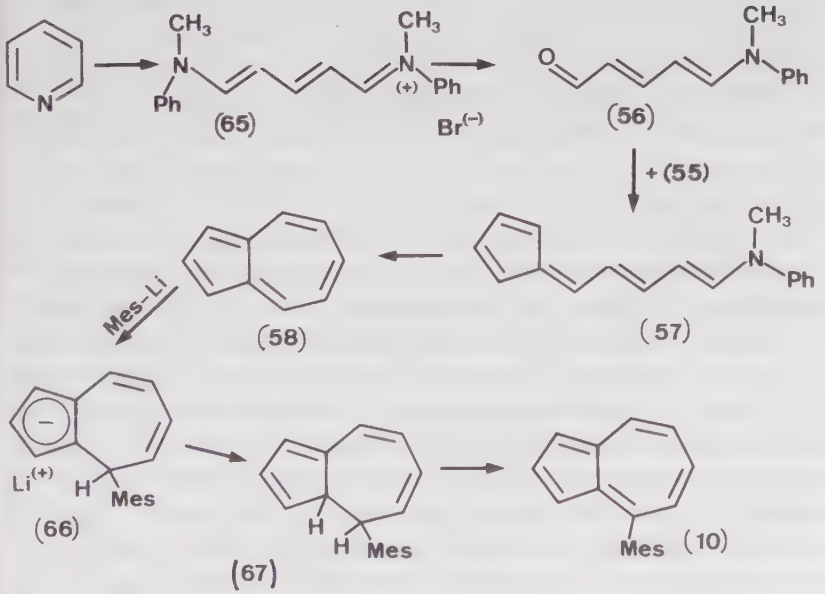
(64)

4-Phenylazulen wurde in der Folgezeit ebenfalls nach der Dehydrierungsmethode dargestellt von H. Pommer [51] auf einem modifizierten Reaktionsweg über das Keton (64), sowie von Bergmann und Ikan [68], deren Weg mit dem in dieser Arbeit für das 5-Mesitylazulen (11) beschriebenen eng verwandt ist. All diese Synthesen beinhalten durchschnittlich 10 Reaktionsstufen mit der ausbeutemindernden Dehydrierung als letztem Schritt.

Aus dieser Sicht erweist sich die Entdeckung von Hafner und Weldes [69] als sehr fruchtbar, nach der lithiumorganische Verbindungen in der 4-Stellung des Azulens, der Stelle niedrigster Elektronendichte, sich nucleophil addieren lassen. Dieses Reaktionsverhalten wurde von den Autoren für die Synthese von 4-substituierten Azulenen, darunter 4-Phenylazulen, nutzbar gemacht. Damit war ein Weg vorgegeben, nach

dem die Synthese von (10) mit vergleichsweise geringem synthetischem Aufwand erreicht werden konnte (Syntheseschema XI).
Die eigentliche Ausgangsverbindung dieser Synthese, der Azulengrundkörper (58), wurde ebenfalls dargestellt, da einerseits der Zincke-Aldehyd (56) außerdem für die Darstellung von (9) benötigt wurde, und andererseits (58) wie seine Vorstufen (65), (56), (57) als Referenzverbindungen zur Isolierung und Charakterisierung der mesitylsubstituierten Analoga verwertet werden konnten.

Syntheseschema XI



Die Darstellung des unsubstituierten Azulens (58) erfolgte mit Abweichungen nach der Orignalvorschrift von K. Hafner [37], und die nachfolgende Umsetzung mit Mes-Li in Analogie zur Vorschrift für das 4-Methylazulen [69].

Das sog. König'sche Salz (65) ist durch Ringöffnung von Pyridin mit Bromcyan in Gegenwart von N-Methylanilin in etherischer Lösung nach W. König [70] leicht und in guter Ausbeute zugänglich. Infolge der Mesomeriefähigkeit seines konjugierten π-Systems bildet es als Vertreter der einfachsten Farbstoffklasse der Polymethinfarbstoffe (Cyaninfarbstoffe) tiefrot-purpurfarbene Kristallnadeln. Die Hydrolyse mit verd. NaOH ergab unter N-Methylanilinabspaltung das ω-N-Methylanilinopentadienal (56), das aus Cyclohexan in gelben Nadeln kristallisiert. (56) wird nach seinem Entdecker Th. Zincke [71] auch als "Zincke-Aldehyd" bezeichnet, ist jedoch eher als vinyloges Formanilid zu begreifen. (56) wurde mit frisch destilliertem Cyclopentadien (55) unter der Einwirkung von Natriumethanolat zum Fulvenderivat (57) kondensiert, das sehr stark zur Verharzung neigt, besonders in Gegenwart von Säurespuren. Für die Erzielung guter Ausbeuten bei der Pyrolyse von (57) zu (58) gilt es daher, diese intermolekulare Nebenreaktion durch Verdünnung mit einem basischen organischen Lösungsmittel in Richtung des gewünschten intramolekularen Ringschlusses zurückzudrängen. K. Hafner verwendete dafür das feste Benzidin als Reaktionsmedium und schleuste ein zu Tabletten gepreßtes Gemisch aus (57) und Benzidin portionsweise in eine Wasserdampfdestillationsapparatur ein, aus der gebildetes (58) kontinuierlich abgeführt wird. Wie in Vorversuchen festgestellt wurde, kristallisiert das bei der Pyrolysetemperatur ebenfalls wasserdampfflüchtige Benzidin ungünstigerweise im Produktkühler wieder aus. Abgesehen davon und dem hohen Arbeitsaufwand besteht die Gefahr der Kontamination durch das cancerogene Benzidin.

Deshalb wurde ein Vorschlag von Mochalin und Porshnev [47] aufgegriffen, die als Reaktionsmedium das hochsiedende flüssige Triethanolamin empfahlen. Der Vorteil liegt in der problemloseren Handhabung und der geringeren Wasserdampfflüchtigkeit. (57) wurde in Triethanolamin fein suspendiert und per Tropftrichter in bereits vorerhitztes Triethanolamin eingetropft unter gleichzeitiger Entfernung des gebildeten (58) durch Wasserdampfdestillation (Kap. VI.5.4.).

Die Umsetzung von (58) zu (10) ("nucleophile Substitution") erfolgte in einer Einstufenreaktion durch Zutropfen einer etherischen Mes-Li-Suspension bekannten Titers zu (58) bis zur Entfärbung, nachfolgender Hydrolyse des Additionskomplexes (66) mit Methanol und Dehydrierung des Dihydroazulens (67) mit Chloranil. Die Ausbeute an endgereinigtem (10) von 77% d.Th. lag im Vergleich zu der des 4-Phenylazulens [72] (62% bzw. 81% bei Dehydrierung mit Tetrachlor-o-chinon) im Hinblick auf die sterische Hinderung durch die o,o'-Methylgruppen überraschend hoch und ist möglicherweise in der erhöhten Nucleophilie des Mesityllithiums begründet.

3.3.4. 5-Mesitylazulen (11)

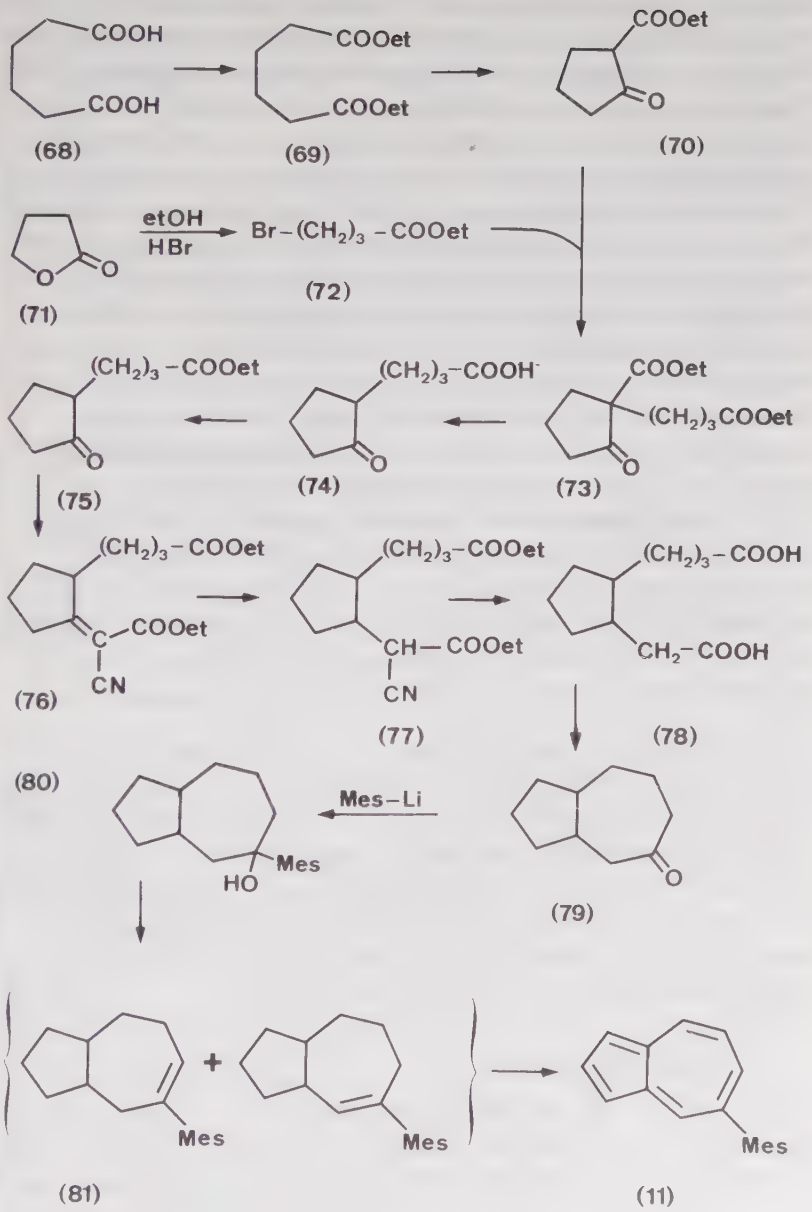
Einige im 7-Ring monoalkylierte Azulene sind bisweilen durch direkte Umsetzung von substituierten N-Alkylpyridinium-Salzen mit Cyclopentadien-Natrium bei hohen Temperaturen in geringen Ausbeuten gewonnen worden [45,55].
Bessere Ausbeuten sollten bei Verwendung substituierter Pyridine, deren Überführung in substituierte ω-N-Methylanilino-pentadienale (vgl. dazu Syntheseschema XI) und nachfolgende Umsetzung in einer Hafner-Azulensynthese möglich sein. Zu diesem Zwecke wurde das Ringöffnungsverhalten der 3 Picoline mit Bromcyan und N-Methylanilin von Hafner und Asmus [73] untersucht.

Die Untersuchungen ergaben unterschiedliche Produkte mit stark schwankenden Ausbeuten. So konnte 5-Phenylazulen einzig in einer modifizierten Hafner-Synthese unter um-

gehung der 3-Phenylpyridin-Stufe erhalten werden [74]. 3-Mesitylpyridin, mögliche Ausgangsverbindung für (11), wurde im hiesigen Arbeitskreis in ca. 20%-iger Ausbeute andererweitig synthetisiert [75]. Die Reinigung erwies sich jedoch als extrem zeit- und arbeitsintensiv. Angesichts des hohen Arbeitsaufwandes und des unsicheren Reaktionsverlaufs bei der Ringöffnung schon in den Anfangsstufen wurde auf die Hafner-Methode verzichtet, und stattdessen ein Syntheseweg nach der Dehydrierungsmethode bevorzugt, der sich bei der Darstellung des 5-Phenylazulens [51,68] mehrfach bewährt hatte (Syntheseschema XII). Größere Schwierigkeiten waren bei dieser Synthese trotz der hohen Stufenzahl nicht zu erwarten, da für das Keton (79) bereits detaillierte Arbeitsvorschriften existierten, und die Methode der Grignard-Addition an bicyclische Ketone und nachfolgende Dehydratisierung und Dehydrierung zum Arylazulen weitgehend verallgemeinerungsfähig ist.

Der Aufbau des Ketons (79) wurde zuerst von F. Šorm [76] beschrieben und später im Zusammenhang mit der Synthese des 5-Phenylazulens von H. Pommer [51] einerseits und E.D. Bergmann und R. Ikan [68] andererseits mit jeweils geringfügigen Änderungen übernommen. Der Gang dieser Synthese orientiert sich neben der Verwendung von Standardvorschriften in den Anfangsstufen im wesentlichen an den beiden letztgenannten Publikationen. Da einige Vorschriften zuweilen modifiziert wurden, und sich veränderte experimentelle Details daraus ergaben, wird die Synthese des Ketons (79) in skizzierter Form ebenfalls in den experimentellen Teil mit aufgenommen. Insbesondere fielen ab der hydrierten Stufe (77) cis-trans-Isomere an, die ohne Versuch der Auftrennung in Gemischform bis zum Endprodukt (11) weiterverarbeitet wurden. Der Gang nach Syntheseschema XII sei kurz skizziert:

Syntheseschema XII



Adipinsäure (68) wurde zu (69) verestert und durch intramolekulare Esterkondensation in den Cyclopentanon-(2)-carbonsäureester (70) überführt. (70) als ß-Ketocarbonsäureester besitzt die zur Anknüpfung des 7-Rings notwendige Voraussetzung für die Einführung von zwei benachbarten Alkylseitenketten. Die Alkylierung seines K-Salzes mit dem Brombuttersäureester (72), aus γ-Butyrolacton (71) mit HBr in ethanolischer Lösung, ergab (73). Verseifung und gleichzeitige Decarboxylierung führte zur Säure (74), die mit Ethanol zu (75) verestert wurde. Die Einführung des Essigsäurerestes als zweiter Seitenkette war möglich durch Knoevenagel-Kondensation mit Cyanessigester zu (76), dessen katalytische Hydrierung mit Pd/Aktivkohle zu (77) und Überführung in (78) durch Vereseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung des intermediär entstandenen Malonsäureesters. Bei (76) traten aufgrund der Doppelbindung, und ab (77) durch cisoide und transoide Disubstitution Isomere auf, die in Gemischform weiterverarbeitet wurden. (GC-Untersuchungen dazu im Exp. Teil). Die Pyrolyse des Eisen-Barium-Salzes der Dicarbonsäure (78) ergab nun die Schlüsselverbindung (79), in der das Perhydroazulen-Gerüst sowie die Ketofunktion an der relevanten Stelle vorgegeben ist.

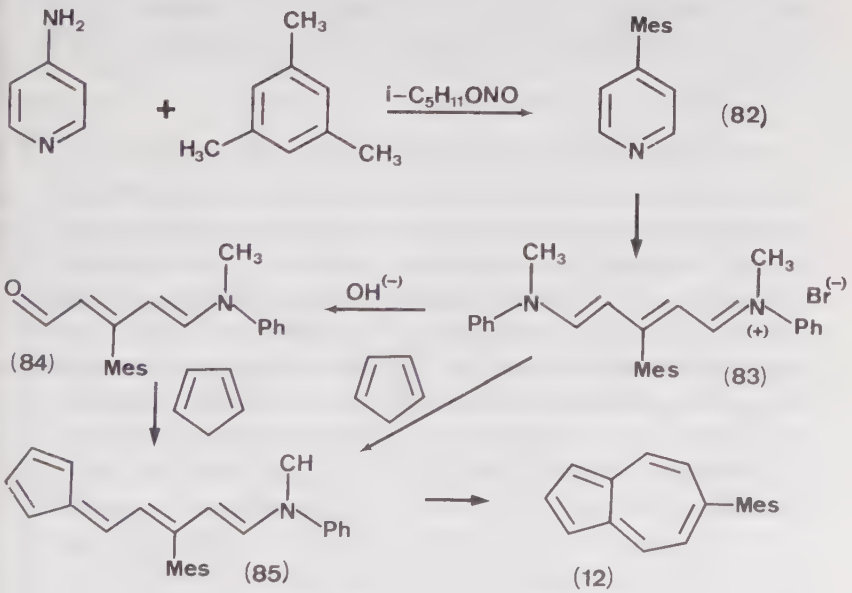
Die Einführung der Mesitylgruppe erfolgte mit Mes-Li zum Carbinol (80), das ohne Isolierung zu den Olefinen (81) dehydratisiert wurde. Die Dehydrierung wurde wieder mit Schwefel bei 220° C ausgeführt. Gebildetes 5-Mesitylazulen (11) wurde chromatographisch an Al_2O_3 abgetrennt und unumgesetztes (81) einer erneuten Dehydrierung zugeführt. Auf diese Weise wurde (11) in 6% Ausbeute als blaues Öl erhalten, das nur zögernd in der Kälte zur Kristallisation kam.

3.3.5. 6-Mesitylazulen (12)

Wie in den vorigen Kapiteln dargelegt wurde, ergeben kettensubstituierte ω-N-Methylanilino-pentadienale in einer Hafner-Synthese im 7-Ring substituierte Azulene. ω-N-Methylanilino-

pentadienale werden im allgemeinen durch Ringaufspaltung von Pyridinen nach W. König [70] und nachfolgende alkalische Hydrolyse der erhaltenen Pentamethiniumsalze dargestellt. Doch stellt die Ringaufspaltung nach den bisherigen Befunden [73,77] ein zentrales Problem dar, da in unübersichtlicher Weise einige der wenigen untersuchten Pyridine nur sehr geringe Ausbeuten liefern oder gar keine Ringaufspaltung eingehen, bzw. die alkalische Hydrolyse der Ringaufspaltungsprodukte kein ω-N-Methylanilino-pentadienal ergibt. Nach klärendem Vorversuch mit im hiesigen Arbeitskreis dargestelltem 4-Mesitylpyridin [75,*] konnte die Synthese des 6-Mesitylazulens (12) nach Syntheseschema XIII erreicht werden.

Syntheseschema XIII:

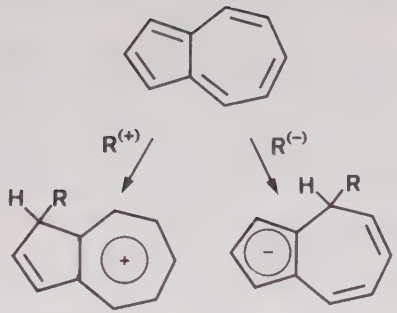


* Ich danke meinem Kollegen Dr. K. Zeitz für wertvolle Detailinformationen zur Darstellung von (82) und die Überlassung einer Referenzprobe.

(82) wurde durch Umsetzung von 4-Aminopyridin mit Isoamylnitrit in Mesitylen erhalten in Analogie zur Darstellung von 3-Phenylpyridin [75,78]. Die Ringöffnung von (82) nach der Methode von W. König [70] ergab das rote Pertamethinium-Salz (83). Daneben wurde 31% des eingesetzten 4-Mesitylpyridins in Form des Hydrobromids zurückgewonnen. (83) stellt sich im NMR-Spektrum nicht einheitlich dar. Als Verunreinigung wird ein Cyanamid-Derivat [73] vermutet, dessen Hydrolyse jedoch ebenfalls (84) ergeben sollte. (83) wurde daher ohne vorherige Analyse mit verd. NaOH zu (84) umgesetzt, aus dessen Spektren strukturbeweisende Details zu entnehmen sind. Das Fulvenderivat (85) konnte sowohl aus (83) wie (84) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriumethanolat erhalten werden. Die Cyclisierung von (85) wurde wiederum in Triethanolamin unter den üblichen Bedingungen (siehe Kap. II.3.3.3.) durchgeführt. Nach Endreinigung durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit n-Hexan wurde (12) in 18% Ausbeute als hochviskoses, tiefblaues Öl erhalten.

3.3.6. Darstellung der Mesitylazulenium-Kationen (13)-(17)

Der nichtalternierende Bicyclus Azulen vereinigt die Systeme des Cyclopentadienyl-Anions und des Tropylium-Kations in sich. Das geringe Dipolmoment von 1.0 Debye [79] schließt zwar eine maßgebliche Beteiligung dieser Grenzstrukturen am Grundzustand aus, doch treten sie bei der Umsetzung mit elektrophilen und nucleophilen Reagenzien in Form reaktiver Zwischenverbindungen in Erscheinung. Die anionische Zwischenstufe (87) bildet sich bei der nucleophilen Umsetzung mit Lithium-organischen Reagenzien und konnte auch als Dietherat-Komplex isoliert werden [69] (vgl. Kap. II.3.3.3.), während die kationische Zwischenstufe (86) beispielsweise bei elektrophilem Angriff in Medien hoher Protonenaktivität beobachtet werden kann, in denen sich Azulene in der Regel unter Gelbfärbung lösen.

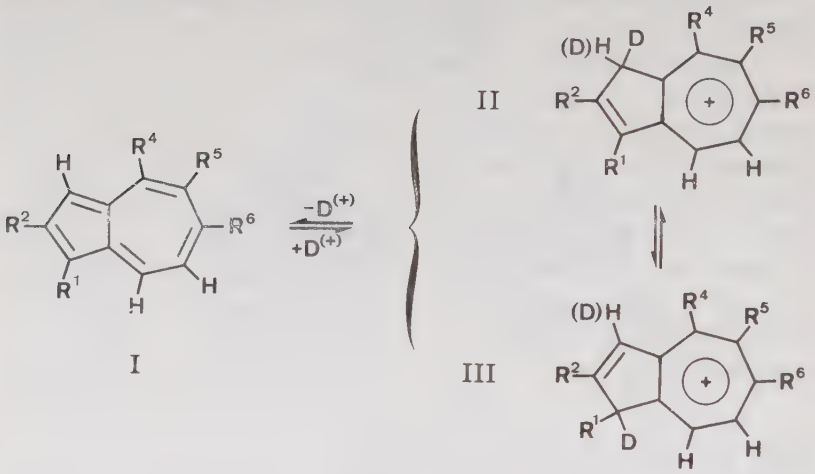


(86) (87)

Dieses Verhalten wurde seit Sherndal [80] bei der extraktiven Isolierung von Azulenen mit mäßig konzentrierten Mineralsäuren ausgenützt, aus denen sie bei Verdünnung mit Wasser wieder mit blauer Farbe ausfallen. Der Reaktion liegt demnach ein reversibles Säure-Basen-Gleichgewicht zugrunde.

In diesem Zusammenhang bot sich die Gelegenheit, den Übergang vom Azulen zur kationischen Tropyliumform (86) mit Hilfe der Mesitylsonde zu untersuchen. Dazu war lediglich eine zusätzliche ^{1}H-NMR-Messung der fünf dargestellten Mesitylazulene (8) - (12) in Deutero-trifluoressigsäure als Lösungsmittel vonnöten. Die dabei ablaufende Reaktion sowie die Numerierung der resultierenden Mesitylazulenium-Kationen ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Abb. 4: Mesitylazulenium-Kationen; Reaktion und Benennung



Verbindung	Azulen (I)	Azulenium-Kation (II + III)
R^1 = Mesityl; $R^1 \neq R^i$ = H	(8)	(13)
R^2 = Mesityl; $R^2 \neq R^i$ = H	(9)	(14)
R^4 = Mesityl; $R^4 \neq R^i$ = H	(10)	(15)
R^5 = Mesityl; $R^5 \neq R^i$ = H	(11)	(16)
R^6 = Mesityl; $R^6 \neq R^i$ = H	(12)	(17)

Da die Protonierung in den Stellungen 1 und 3 erfolgt, resultieren zwei isomere konjugate Säuren vom Typ II und III, für die laut analoger Untersuchungen in der Reihe der Methylazulene [81] ein tautomeres Gleichgewicht postuliert werden muß. Die Verbindungen mit C_{2v}-Symmetrie (9) und (12) stehen aufgrund der Äquivalenz der 1- und 3-Stellungen mit nur einer Form ihrer korrespondierenden Azulenium-Kationen (14) und (17) im Gleichgewicht. Die Verwendung von TFA-d_1 bedingt außerdem einen schnellen Deuteriumaustausch in 1- und 3-Stellung, sodaß ursprünglich in diesen Positionen befindliche Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht mehr erfaßt werden.

III. EIGENSCHAFTEN DER DARGESTELLTEN MESITYLAZULENE

1. Physikalische Daten der Mesitylazulene

Mit den hier vorliegenden Mesitylazulenen (8)-(12) steht eine neue, vollständige Reihe monosubstituierter Azulene für Untersuchungen zur Verfügung, wie sie ansonsten nur bei den Methylazulenen [66,82] und den Phenylazulenen [46] bekannt sind. Die Verbindungen sind mit den verfügbaren modernen spektroskopischen Mitteln (Exp. Teil) und ihren physikalischen Daten (Tab. 1) hinreichend identifiziert und charakterisiert. Auf die früher diagnostisch wertvolle und übliche Derivatisierung über die Trinitrobenzolate oder Pikrate wurde daher verzichtet.

Tab. 1: Physikalische Daten der Mesitylazulene

Verbindung	Fp (°C)	Aussehen	R_f-Wert [a]	Retentionszeit [b] (min)
1-Mesitylazulen (8)	112-113	blaue Kristalle	0.39	2.7
2-Mesitylazulen (9)	-	blauviolettes Öl	0.41	4.0
4-Mesitylazulen (10)	65,5-66	tiefblaue verzweigte Kristalle	0.39	2.3
5-Mesitylazulen (11)	50-51	blaue Kristalle	0.37	3.1
6-Mesitylazulen (12)	-	blauviolettes Öl	0.40	3.4

a) DC: Al_2O_3-Fertigplatten mit n-Hexan als Fließmittel

b) GC: gepackte Edelstahlsäule (Länge 2m, 1% OV 1 auf Chromosorb Q) isotherm bei 220° C; Totzeit t_o = 0.3 min.

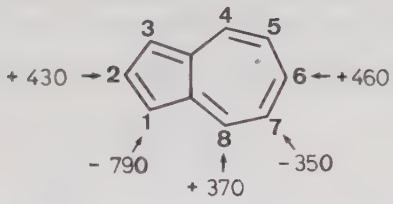
Beim Vergleich der Mesitylazulene mit ihren Phenylanaloga [46] tritt konträres Verhalten zutage. Neben Unterschieden im Lichtabsorptionsverhalten (Kap. III.2.), bereits an der

äußeren Farbe sichtbar, weisen die Schmelzpunkte trotz ähnlicher sterischer Verhältnisse gegensätzliche Tendenz auf. Während in der Reihe der Phenylazulene die Schmelzpunkte mit zunehmender Verdrillung sinken, die Verdrillung wächst bei Phenylsubstituenten in den Positionen 2 < 6, 5 < 4, 1 an, sind in der Reihe der Mesitylazulene die sterisch wenig gehinderten Verbindungen (9) und (12) nicht mehr zur Kristallisation zu bewegen.
Eine Identifizierung und Erkennung möglicher Stellungsisomerenbeimengungen, früher oft Gegenstand ganzer Publikationen [83], war außer durch die Dünnschichtchromatogramme besonders rasch und eindeutig durch die Gaschromatogramme gewährleistet (Tab. 1). Die Retentionszeiten zeigen hier einen Gang, der dem Ausmaß an Koplanarität von Azulen- und Mesitylrest, und damit verbunden, der für die Retention entscheidenden Vergrößerung der Adsorptionsfläche des Moleküls entspricht.

2. Lichtabsorptionsspektren der Mesitylazulene

In alternierenden benzoiden Kohlenwasserstoffen wird bei Alkylsubstitution immer eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande des Grundkörpers beobachtet. Im Gegensatz dazu ist der - im sichtbaren Bereich gelegene - Langwellenübergang des Azulens bei Alkylsubstitution charakteristischen Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}$, $\Delta\lambda$) unterworfen, die nahezu unabhängig von der Art der Alkylgruppe ausschließlich von der Substitutionsposition am Azulenkern abhängig sind (Abb. 5).
Nach der als "Plattner'sche Regel" [84] bekannten Gesetzmäßigkeit führt Alkylsubstitution an den ungeradzahligen Positionen zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung), an den geradzahligen zu einer hypsochromen Verschiebung (Violettverschiebung) in der Größenordnung der Werte in Abb. 5.

Abb. 5: Bei Methylazulenen [46] beobachtete Verschiebungsinkremente $\Delta\tilde{\nu}$ in cm^{-1}.



Bei Polysubstitution verhalten sich die Verschiebungsinkremente in der Regel additiv. Die Konstitutionsaufklärung von Azulenen basierte bis in die späten Fünfzigerjahre überwiegend auf diesen Gesetzmäßigkeiten. 1- und 5-substituierte Azulene sollten demnach blau, 4- und 6-substituierte Azulene mehr violett gefärbt sein. 2-substituierte Azulene nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als ihre Spektren zumeist eine gänzlich verschiedene Schwingungsfeinstruktur aufweisen.

Bei den Mesitylazulenen (8) - (12) war schon an der äußeren Farbe ihrer n-Hexan-Lösungen ein der Plattner'schen Regel konformes Verhalten zu erkennen (Tab. 2; Abb. 6,7). Das war überraschend, da eher eine den Phenylazulenen analoge Tendenz zu erwarten war, die im Gegensatz zur streng nur für Alkylazulene gültigen Plattner'schen Regel mit Ausnahme der 2-Position durchweg nur bathochrome Verschiebungen zeigen [46].

Als Bezugsgrößen für die Berechnung der in Tab. 2 wiedergegebenen Verschiebungsinkremente wurden, wie in der Literatur [46] üblich, die Hauptmaxima (Maximum Nr. 5) verwendet, beim bandenarmen Spektrum des 2-Mesitylazulens entsprechend das Maximum Nr. 3.

Abb. 6: Lichtabsorptionsspektren der 5 Mesitylazulene

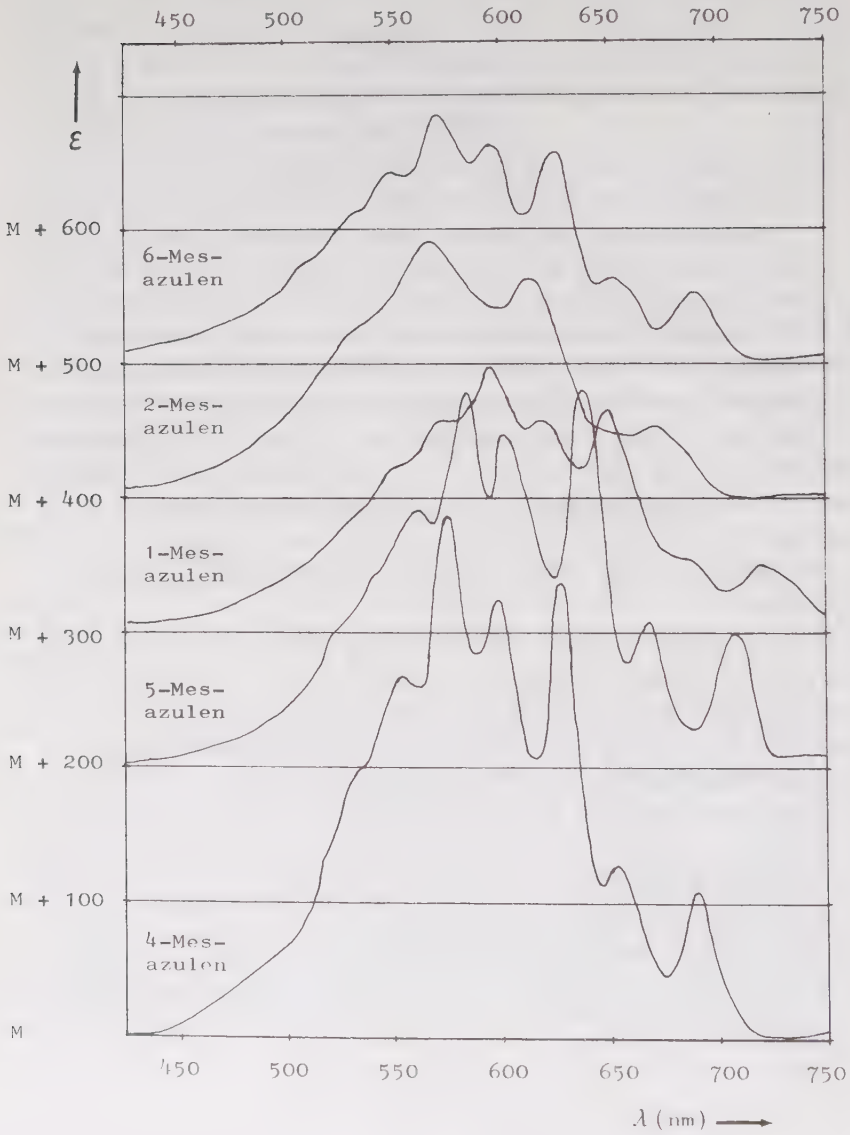
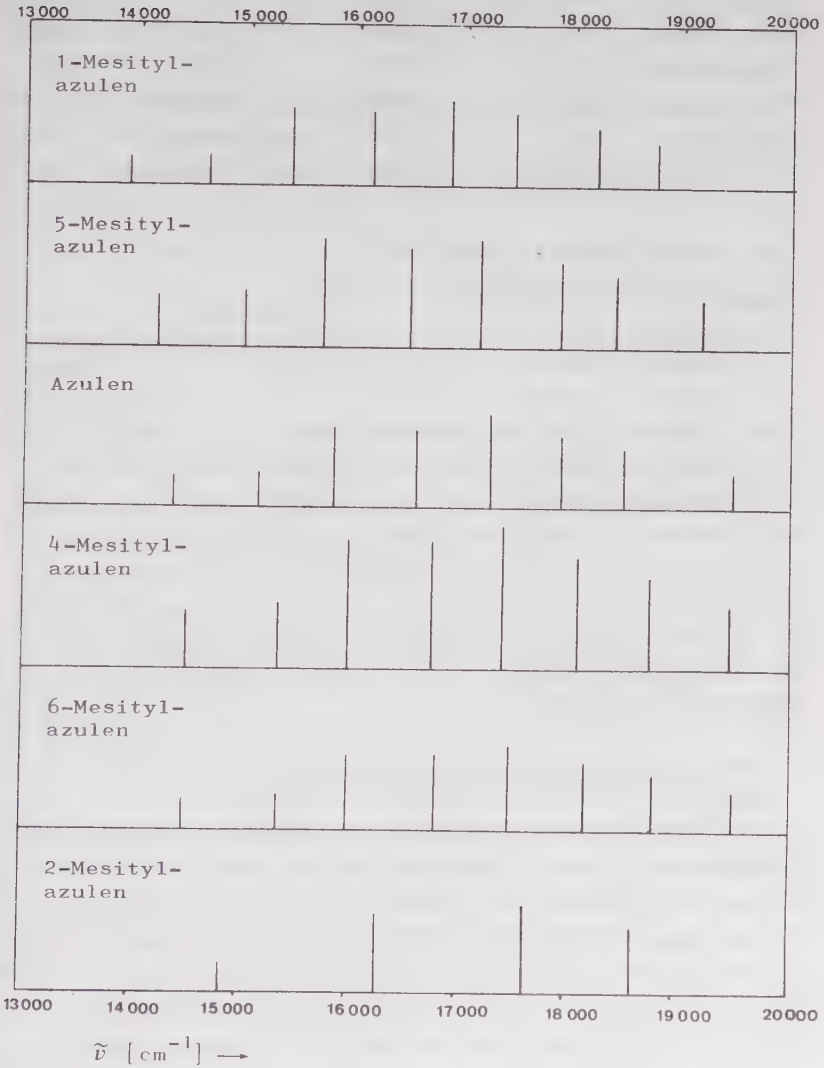


Abb. 7: Lichtabsorptionsspektren der 5 Mesitylazulene und des Azulens, als Strichspektren wiedergegeben.



Tab. 2: Wellenlängen, Wellenzahlen und Verschiebungsinkremente der Hauptmaxima der Mesitylazulene [a]

Verbindung	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [b]	$\Delta\tilde{\nu}$ [c]
Azulen [46]	580	17240	-	-
1-Mesitylazulen	593	16860	- 380	- 812
2-Mesitylazulen	567	17640	+ 400	+ 430
4-Mesitylazulen	575	17390	+ 150	+ 318
5-Mesitylazulen	583	17150	- 90	- 298
6-Mesitylazulen	572	17480	+ 240	+ 397

a) Vollständige Spektren in numerischer Form im Expt. Teil

b) Beobachtete Verschiebungsinkremente $\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{Azulen}$

c) Zum Vergleich die durch multiple Regressionsrechnung optimierten Verschiebungsinkremente von Alkylazulen [34]

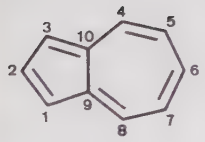
Eine Korrelation der bei den Mesitylazulenen erhaltenen Verschiebungsinkremente $\Delta\tilde{\nu}$ gegen die LCAO-MO-Koeffizientenquadratdifferenzen Δc_r^2 von HOMO- und LUMO-Molekülorbital des Azulens zeigt eine ähnliche lineare Abhängigkeit, wie sie früher schon von E. Heilbronner [46] in der Reihe der Methylazulene beobachtet wurde. Indizien für den besonders für die NMR-Untersuchungen relevanten Verdrillungswinkel der Mesitylgruppe lassen sich aus diesen Ergebnissen jedoch nicht ableiten.

3. Ab initio-Berechnung für das Azulen

Für die Interpretation der ^{1}H-NMR-Messungen der Mesitylazulene (8) - (12) war die Kenntnis der π-Elektronendichten im Azulen von Interesse. Berechnungen dieser Größen wurden auf der Basis einfacherer MO-Modelle mehrfach durchgeführt, aber mit widersprüchlichen Ergebnissen [85-88]. Eine Berechnung nach einer neueren ab initio-SCF-MO-Methode auf der Grundlage der Strukturdaten des Azulen-Trinitrobenzol-Komplexes

ist ebenfalls bekannt, doch fehlt die explizite Nennung der Ladungsdichten [89]. Der hier ebenfalls nach einer ab initio-SCF-MO-Methode durchgeführten Berechnung liegen die Elektronenbeugungsstrukturdaten des Azulens [90] zugrunde (Tab. 3). Die Rechnung erfolgte über das Programm GAUSSIAN 70 [91] an dem Telefunken-Computer TR 440 im Rechenzentrum der Universität Tübingen.

Tab. 3: Verwendete Molekülgeometrie des Azulens nach Bastiansen et al. [90].
Abstände in Angström (Å); [a] trigonometrisch ermittelte Winkel.



Abstände		Bindungswinkel in (°)	
C1-C2	1.399	C1,C9,C10	106.2
C1-C9	1.418	C2,C1,C9	108.792 [a]
C8-C9	1.383	C1,C2,C3	110.016 [a]
C7-C8	1.406	C8,C9,C10	128.6
C6-C7	1.403	C7,C8,C9	127.3
C9-C10	1.501	C6,C7,C8	129.172 [a]
C - H	1.085	C5,C6,C7	129.856 [a]

Bei der Self Consistent Field-MO-Methode werden die Atomorbitale vom Slater-Typ durch einen Basissatz von Gauß-Funktionen angenähert, in dem hier angewandten G 70-Programm mit dem STO-3G-Basissatz mit je 3 Gauß-Funktionen pro Atomorbital. Die Molekülorbitale mit ihren Energieeigenwerten werden aus den 58 Einzel-AO's des Azulens $C_{10}H_8$ im Rahmen der Hartree-Fock-SCF-Theorie im Roothan-Formalismus [92] unter Minimalisierung der "closed shell energy" berechnet. Eingabeparameter sind die Molekülgeometriedaten, die wahlweise auch optimiert werden können. Im Falle der hier eingegebenen experimentell bestimmten Azulengeometrie wurde davon abgesehen.

Tab. 4: Nach der ab initio-Methode (G-70; STO 3G) berechnete Ladungsdichten im Azulen [Ladungseinheiten]

C-Atom	π-Elektronen-dichten	π-Ladungs-dichten	Gesamt-Ladungs-dichten
1,3	1.099	- 0.099	- 0.102
2	0.970	+ 0.030	- 0.058
4,8	0.911	+ 0.089	- 0.028
5,7	1.039	- 0.039	- 0.074
6	0.933	+ 0.067	- 0.032
9,10	0.999	+ 0.001	- 0.003

Die π-Elektronendichten (Tab. 4), und daraus die π-Ladungsdichten, wurden den Einzelorbitalladungen entnommen. Die C-Atome ordnen sich nach steigender positiver π-Ladungsdichte in der Reihenfolge an: 1,3 < 5,7 < 9,10 < 2 < 6 < 4,8. Größere Unterschiede ergeben sich beim Vergleich mit den nach der Hückel-Methode erhaltenen Größen (1,3 < 2 < 9,10 < 5,7 < 6 < 4,8) [88].

Die Gesamtladungsdichten (Tab. 4) wurden durch Umrechnung der Gesamtelektronendichten aus dem Ausgabeteil des Programms erhalten. Hier ergibt sich die Reihe steigender Elektropositivität: 1,3 < 5,7 < 2 < 6 < 4,8 < 9,10. Die Reihenfolge ist mit der nach den π-Ladungsdichten identisch, mit Ausnahme der quarternären C-Atome 9 und 10, die erwartungsgemäß die niedrigste Gesamtelektronendichte aufweisen.

IV. ^{13}C-NMR-SPEKTREN DER DARGESTELLTEN AZULENE

Mehrere Arbeiten über ^{13}C-NMR-Daten des Azulens sind bisher erschienen, das sich aufgrund seiner alternierenden Ladungsverteilung gut für Korrelationen zwischen π-Ladungsdichte und ^{13}C-chemischer Verschiebung anbietet [93,94], doch nur wenige Informationen liegen über substituenteninduzierte ^{13}C-chemische Verschiebungen in substituierten Azulenen vor, auf die sich eine Analyse der ^{13}C-NMR-Spektren der hier dargestellten Mesitylazulene (8) bis (12) stützen könnte.

In einer neueren Arbeit von Braun und Kinkeldei [66] wurde der Substituenteneffekt der Methylgruppe in den fünf Monomethylazulenen sowie einigen Polymethylazulenen untersucht. Die Zuordnungen wurden durch Analyse der unentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren mit Hilfe der ermittelten ^{13}C,H-Kopplungen, und in ungeklärten Fällen durch selektive Protonenentkopplung und Off-Resonance-Experimente getroffen. Danach sind bei Methylsubstitution des Azulens neben dem α, ß- und γ-Effekt [66] zusätzliche Fernwirkungen zu beobachten, die in signifikanter Weise die Resonanz der C-Atome des zweiten, unsubstituierten Rings nach einem Alternanz-Schema beeinflussen, entsprechend der alternierenden π-Ladungsverteilung im Azulen, nach der eine Gruppe von C-Atomen (C-2, C-6, C-4/8) eine geringere, und die andere Gruppe (C-1/3, C-5/7, C-9/10) eine höhere π-Elektronendichte aufweist (vgl. Kap. III.3.). So wird beispielsweise bei Methylsubstitution in 2-Position eine Hochfeldverschiebung von C-4/8 und C-6 gegenüber Azulen beobachtet, während umgekehrt Substitution in 6-Position eine Hochfeldverschiebung von C-2 bewirkt. Das Resonanzverhalten ist so zu interpretieren, daß bei Substitution eine Neuverteilung der Ladungsdichte im gesamten π-System stattfindet, unter Modifizierung der Ladungsalternanz im Azulengrundkörper.

Die ^{13}C-NMR-Spektren des hier dargestellten Azulens (58) sowie der fünf Mesitylazulene (8) bis (12) wurden unter

Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 5 wiedergegeben. Die Zuordnung der durch das Überschneiden von Azulen- und Mesitylringkohlenstoffgerüst mitunter komplexen Resonanzmuster erfolgte anhand der gemessenen Intensitäten, und für den Azulenteil unter tendenzieller Verwendung der bei den Methylazulenen [66] beobachteten Verschiebungsinkremente bei gleichzeitiger Berücksichtigung des oben erwähnten Alternanz-Schemas.

Nicht alle Fragen der Zuordnung konnten auf diese Weise geklärt werden. Eine zweifelsfreie Zuordnung könnte nur durch Aufnahme der unentkoppelten Spektren unter Verwendung bekannter vicinaler $^{13}C,H$-Kopplungskonstanten [95] getroffen werden, von der jedoch wegen der teilweise geringen verfügbaren Substanzmengen und des für diese Arbeit wenig relevanten Informationsgehalts abgesehen wurde.
Für das Azulen (58) konnte mit den erwarteten 6 Resonanzsignalen Nichtäquivalenz von C-2 und C-6 beobachtet werden, die um 0,2 ppm gegeneinander verschoben sind, und die in der Literatur [66] bislang nicht unterschieden wurden. Eine Unterscheidung der beiden Resonanzen, und damit die erstmalige vollständige Zuordnung im Azulen selbst, gelang erst in jüngster Zeit Zeller *) und Berger durch Vergleich der C-2, D- und C-6, D-Kopplungen im 4-Deuteroazulen [96], von denen erstere als ^4J-Interring-Kopplung nicht mehr aufgelöst erscheint.

Alle fünf Mesitylazulene zeigen im olefinisch-aromatischen Bereich überraschenderweise jeweils ein Resonanzsignal weniger, als erwartet werden sollte. Aus dem Vergleich der übersichtlicheren Spektren der symmetrisch substituierten Verbindungen 2-Mesitylazulen und 6-Mesitylazulen mit dem des Azulengrundkörpers muß innerhalb der erwarteten vier Resonanzsignale des Mesitylringskohlenstoffgerüsts Äquivalenz der quaternären 2',6'- und 4'-C-Atome angenommen werden.

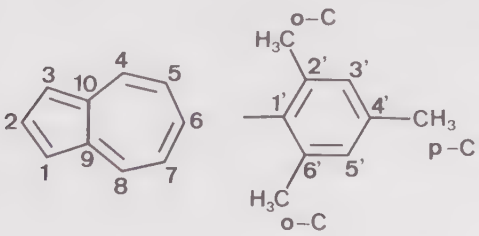
*) Ich danke Dr. K.P. Zeller für klärende Gespräche zu diesem Kapitel

Tab. 5: ^{13}C-chemische Verschiebungen in Azulen und Mesitylazulenen (in $CDCl_3$; $\delta_{TMS} = 0$ ppm)

C-Atome	Azulen	1-Mesityl-azulen	2-Mesityl-azulen	4-Mesityl-azulen	5-Mesityl-azulen *	6-Mesityl-azulen
1	117,9	130,3	118,9	118,6	116,7 [a]	118,1
2	136,8	138,2	151,5	135,2	135,0	135,9
3	117,9	117,1	118,9	118,0	116,2 [a]	118,1
4	136,5	136,4	135,5	149,6	136,5 [b]	136,5
5	122,6	122,6 [a]	123,0	126,0	133,2	124,5
6	137,0	137,4	136,2	136,5	136,6 [b]	151,5
7	122,6	122,2 [a]	123,0	121,9	120,7	124,5
8	136,5	135,0	135,5	136,7	133,7	136,5
9	140,0	136,7 [b]	140,3	140,3 [a]	139,3 [c]	139,2
10	140,0	140,6	140,3	138,1 [a]	137,8 [c]	139,2
1'	-	136,2 [b]	136,8	139,9 [a]	137,3 [c]	142,1
2',6'	-	133,8	136,3	136,3	134,6	134,6
3',5'	-	127,9	128,1	128,1	126,4	128,1
4'	-	133,8	136,3	136,3	134,6	134,6
O-C	-	20,7	21,1	19,7	22,3	20,6
p-C	-	21,1	21,1	21,1	22,5	21,1
$\Delta\delta_{o,p-C}$	-	0,4	0,0	1,4	0,2	0,5

*) Die Werte wurden wegen fehlerhaften Computerausdrucks manuell aus dem Spektrum bestimmt.

a,b,c: Zuordnung unsicher; Werte mit gleichem Index können möglicherweise gegeneinander vertauscht werden.



Die ebenfalls in Tab. 5 wiedergegebenen ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Mesitylmethyl-C-Atome zeigen für die para-Position mit 21,1 ppm eine bemerkenswerte Konstanz (bei Ausklammerung des unzuverlässigen Wertes für das 5-Mesitylazulen; vgl. dazu Legende zu Tab. 5). Die eigentliche Meßgröße, die Aufspaltung $\Delta\delta$ der o,o'-p-C-Resonanzen, jedoch läßt aufgrund der mangelnden Konsistenz Rückschlüsse auf einen Ringstromeffekt des Azulens im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht zu. Der Ringstromanisotropieeffekt wird offensichtlich durch die stärkeren Einflüsse von π-Ladungsdichte und sterischer Kompression überdeckt, wie es ähnlich schon im Falle der Alkylbiphenyle [97] beobachtet werden konnte.

V. PROTONENRESONANZUNTERSUCHUNGEN

1. Ringstrommodelle

Für die Interpretation der ^{1}H-NMR-Resonanzen von Protonen, die im Wirkungsbereich eines Ringstromanisotropiefeldes lokalisiert sind, ist es von Vorteil, die Größenordnung einer ringstrombedingten chemischen Zusatzverschiebung durch dieses magnetische Sekundärfeld zu kennen. Unter dieser Zielsetzung wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt, die die Stromstärke dieser cyclischen Elektronendelokalisation mathematisch erfassen oder den Feldlinienverlauf des Ringstromfeldes beschreiben unter gleichzeitiger Berechnung von Ab- und Entschirmungsinkrementen für Protonen, die im Bereich dieses Ringstromfeldes lokalisiert sind.
Die erste Erklärung der diamagnetischen Anisotropie von Aromaten geht auf Pauling [5] zurück, der die cyclische π-Elektronendelokalisation durch ein klassisch physikalisch beschreibbares Stromschleifenmodell in der Ringebene simulierte. Es folgen Berechnungen durch London [98] mit Hilfe der LCAO-Methode. Nach Einführung der NMR-Spektroskopie griff Pople [99] auf das Pauling-Modell zurück, um die Tieffeldverschiebung der Benzolprotonen zu deuten.
Das erste Modell zur quantitativen Beschreibung der chemischen Verschiebung von Aromatenprotonen stammt ebenfalls von Pople [99,100]. Das Ringstromfeld wird hier durch das Magnetfeld eines "Punkt-Dipols" im Zentrum des Aromaten beschrieben. Waugh und Fessenden [101] ersetzten den Punkt-Dipol durch ein "Spulen-Modell", das den Benzolring als eine von 6 π-Elektronen durchflossene Spule behandelt. Das Modell gestattet auch die Berechnung der chemischen Verschiebung für Protonen außerhalb der Benzolringebene.
Johnson und Bovey [102] führten auf der Basis dieses Modells unter Berücksichtigung der π-Symmetrie der freien Elektronen ("Doppel-Loop-Modell") umfangreiche Berechnungen durch und erstellten Tabellen von ringstrombedingten chemischen

Verschiebungen für Protonen im dreidimensionalen Raum relativ zum Benzolring.
Analoge Tabellen wurden von Haigh und Mallion [103] erstellt, jedoch auf der Grundlage eines quantenmechanischen Ansatzes im Rahmen der HMO-Theorie.

Von Kuhn et al. [104] wurde der Ringstrom für cyclische Polyene ebenfalls auf quantenchemischem Weg behandelt. Die Berechnung stellt eine Einelektronennäherung dar und basiert auf dem Kuhn'schen Elektronengasmodell [105], das bei der Deutung der Lichtabsorption von Polyenen gute Ergebnisse geliefert hat. Danach zeigt der Ringstrom J eine lineare Abhängigkeit von zwei molekülspezifischen Größen:

$$J \sim K \cdot \frac{F}{L^2}$$

Hiebei sind: K = π-Elektronenzahl

$\frac{F}{L^2}$ = Quotient von Molekülfläche zum Quadrat des Molekülumfangs.

Tab. 6: Ringstrom in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie

Molekülform	F/L^2	Ringstrom-intensität (%)
Kreis	0.0796	100
Siebenring	0.0742	93,2
Sechsring	0.0722	90,7
Fünfring	0.0688	86,4
Vierring	0.0625	78,5
Dreiring	0.0481	60,4

Der Ringstrom steigt proportional der Elektronenzahl an. Wie sich aufgrund einfacher trigonometrischer Überlegungen zeigen läßt, besitzt der Kreis das optimale Verhältnis von Fläche zu Umfang. Für ihn errechnet sich der geometrische

Faktor F/L^2 zu $1/4\pi$. Nach Tab. 6 hat eine Abweichung von der Idealgeometrie des Kreises einen Abfall der Ringstromintensität zur Folge, die beim Dreiring ein Minimum erreicht.
Aufgrund der wenigen Parameter eignet sich das Kuhn'sche Modell zur Abschätzung von Ringstromwerten für die hier interessierenden Systeme des Cyclopropenylium-Kations, Cyclopentadienyl-Anions sowie des Tropylium-Kations, dessen Strukturmerkmal die Azulenium-Kationen beinhalten. Nimmt man den Ringstrom des Benzols mit 100% als Bezugswert, so errechnen sich unter Berücksichtigung der π-Elektronenzahl und der Geometriefaktoren aus Tab. 6 folgende Ringstromverhältnisse:

Cyclopropenylium-Kation:	22 %
Cyclopentadienyl-Anion:	95 %
Benzol:	100 %
Tropylium-Kation:	103 %

Alle bisher genannten Ringstrommodelle, mit Ausnahme des Kuhn'schen Modells, das zwar eine Abschätzung von Ringströmen, jedoch keine Berechnung von ringstrombedingten Verschiebungswerten für Protonen zuläßt, sind in ihrer Anwendbarkeit auf Benzol und partiell auf benzoide kondensierte Aromaten fixiert und daher nur beschränkt auf die hier behandelten Systeme nichtbenzoider Aromaten übertragbar.

Ein universeller anwendbares Ringstrommodell wurde erst in jüngster Zeit von G. Häfelinger [106] entwickelt, dessen Konzept auf der Verwendung atomarer Punktdipole beruht. Das diamagnetische Ringstromfeld eines beliebigen cyclisch konjugierten Polyens wird hier durch Punktdipole beschrieben, die sich jeweils ober- und unterhalb jedes trigonal hybridisierten C-Atoms befinden, entsprechend den Orten höchster π-Elektronendichte. Die räumliche Verteilung des Ringstromfeldes als Summe der atomaren magnetischen Punktdipolfelder ist durch die Mc-Connell-Gleichung [107] gegeben.

Damit ist es möglich, die chemische Verschiebung eines beliebig im Raum befindlichen Protons auf relativ einfache Weise durch Summation über alle C-Atome aus der Molekülgeometrie des Polyens zu berechnen (Gleichung (1)):

$$\Delta\delta_j = \frac{2\,\Delta\chi}{N_L} \sum_{i=1}^{N} \frac{(1 - 3\cos^2\Theta_{p_i-j})}{3\,R^3_{p_i-j}} \qquad (1)$$

$$\Delta\delta_j = \frac{2\,\Delta\chi}{3\,N_L} \sum_{i=1}^{N} \frac{R_{ij}^2 - 2a^2}{(R_{ij}^2 + a^2)^{5/2}} \qquad (2)$$

Bei ausschließlichem Bezug auf die intramolekularen Abstände ergibt sich daraus die Form der Gleichung (2).
Hierbei bedeuten: $\Delta\delta_j$ = relative chemische Verschiebung des Protons j [ppm] ; N_L = Loschmidt-Zahl; $\Delta\chi$ = effektive atomare diamagnetische Anisotropie, $[\Delta\chi / N_L] = 10^{-30}$ cm/Molekül; R_{p_i-j} = Abstand des Protons j zum Testdipol p_i, der sich a Å senkrecht über und unter dem Atom i des π-Systems befindet; Θ_{p_i-j} = Winkel zwischen R_{p_i-j} und äußerem Magnetfeld, das senkrecht zur Ringebene angenommen wird; a = Abstand des Ringkohlenstoffatoms i zum Punkt p_i senkrecht zur Molekülebene = 0.675 Å; R_{ij} = Abstand C-Atom i zum Proton j; N = Anzahl der C_i-Atome des π-Systems. Alle Abstände in 10^{-8} cm. Der Faktor 3 im Nenner berücksichtigt die statistische Mittelung der Molekülorientierungen senkrecht zum Magnetfeld. Der Faktor 2 im Zähler trägt der Wirkung der 2 äquivalenten atomaren magnetischen Punktdipole ober- und unterhalb jedes C-Atoms rechnung.

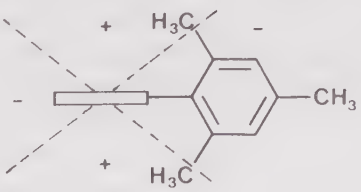
Ungeachtet der Berechnungsgenauigkeit, die im Rahmen der bisherigen Modelle liegt, eignet sich dieses "Atomare Punkt-Dipol-Modell" hervorragend zur Beschreibung des Feldlinienverlaufs im Azulen und zur Berechnung von ringstrombedingten chemischen Verschiebungen für Protonen auch außerhalb der

Azulenmolekülebene, wie sie für eine Rückkopplung mit den experimentell erhaltenen Mesitylmethylgruppenaufspaltungen der 5 stellungsisomeren Mesitylazulene (8) - (12) erwünscht ist.
Berechnungen nach diesem Modell sind an späterer Stelle (Kap. V.4.5.) behandelt.

2. Die Mesitylgruppe als Ringstromsonde

Frühere Protonenresonanzuntersuchungen an mesitylsubstituierten benzoiden Aromaten [7-14] ergaben starke Differenzen in der chemischen Verschiebung der o- und p-Methylprotonensignale der Mesitylgruppe. Diese sog. Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ liegt für obengenannte Verbindungen bei Werten oberhalb + 0.30 ppm *). Die großen positiven Aufspaltungen wurden von Musso et al. [7] auf den Ringstromanisotropieeffekt des entsprechenden Aromatensystems zurückgeführt und folgendermaßen gedeutet:
Die Mesitylgruppe ist infolge sterischer Hinderung gegenüber dem Aromatensystem stark verdrillt, sodaß die o,o'-CH_3-Gruppen in den ringstrombedingten Hochfeldanisotropiekegel des Aromaten tauchen, während die p-CH_3-Protonen davon weitgehend unbeeinflußt bleiben (Abb. 8).

Abb. 8



*) Die Angaben erfolgen in der negativen δ-Skala. Positive Aufspaltungen ($\Delta\delta > o$) entsprechen einer Hochfeldverschiebung der o,o'-Methylgruppen gegenüber den p-Methylgruppen, negative Aufspaltungen einer Niederfeldverschiebung.

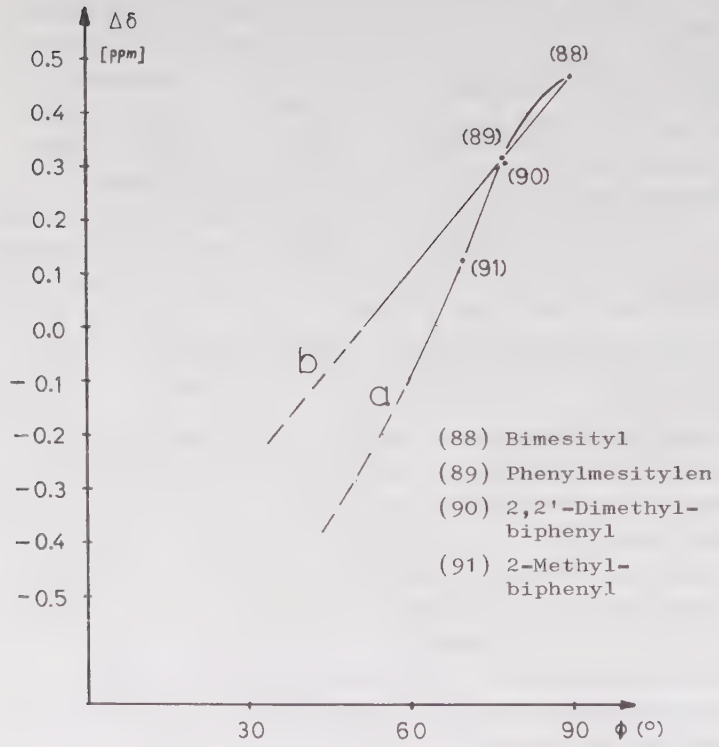
Die daraus resultierende positive Aufspaltung $\Delta\delta$ ist aber nur dann ein Maß für den Ringstromeffekt, wenn sie nicht auch durch Substituenten ohne Ringstromeffekt verursacht werden kann, wie beispielsweise durch induktive oder mesomere Effekte, oder elektrische Feldeffekte funktioneller Gruppen. Protonenresonanzuntersuchungen im hiesigen Arbeitskreis [12] an monosubstituierten Mesitylenderivaten Mes-X mit Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt zeigten Aufspaltungswerte im Bereich $\Delta\delta$ = + 0,17 bis -0,42 ppm. Die Größe der Aufspaltungen unterscheidet sich damit signifikant von den stark positiven Aufspaltungen, wie sie aus den Ringstromanisotropieeffekten benzoider Aromaten resultieren.
Damit stellt die Aufspaltung $\Delta\delta$ ein brauchbares Maß für den aromatischen Charakter eines cyclisch konjugierten Systems dar.
Veränderte Verhältnisse liegen jedoch bei der Sondierung kleinerer Ringsysteme wie des Cyclopentadienyl-Anions und des Cyclopropenyliums-Kations [15] vor. Hier ist der Verdrillungswinkel zwischen sondiertem System und Mesitylgruppe von elementarer Bedeutung. Mit dem Übergang zu kleineren Ringen geht gleichzeitig eine Abnahme der sterischen Hinderung einher, die eine stärkere Einebnung beider Ringe gestattet, sodaß nun die o,o'-CH_3-Protonen der Mesitylgruppe das Ringstromfeld des cyclisch konjugierten Systems nicht mehr in dessen Hochfeldkegel, sondern im Grenzbereich oder gar im Tieffeldkegel sondieren. Als Folge davon beobachtet man hier kleinere Aufspaltungswerte im Bereich (vgl. Kap. V.3.1. und V.3.2.), wie sie auch bei Mesitylenderivaten mit Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt auftreten.
Dem Problem kann auf zweierlei Wegen begegnet werden: Das zu sondierende System wird in den zur Mesitylgruppe orthoständigen Positionen substituiert, sodaß eine 90°-Verdrillung der Mesitylgruppe erzwungen wird [108], oder die Aufspaltung $\Delta\delta$ wird auf der Grundlage eines experimentell ermittelten oder abgeschätzten Interplanarwinkels unter Einbeziehung theoretisch berechneter Aufspaltungswerte oder geeigneter Referenzverbindungen in konsistenter Weise zu interpretieren versucht.

2.1. Zur Konformationsabhängigkeit der Mesitylmethylgruppenaufspaltung in mesitylsubstituierten Aromaten

Wegen der Anisotropie des diamagnetischen Ringstromfeldes sind Untersuchungen zur Konformation mesitylsubstituierter Aromaten in erster Linie mit der Frage nach dem Interplanarwinkel zwischen den beiden Ringsystemen verknüpft. Experimentelle Strukturdaten liegen bisher nur für Phenylmesitylenderivate vor [109,110]. Im folgenden soll daher nun der Versuch gemacht werden, einen Verdrillungswinkel für die in dieser Arbeit untersuchten Modellsysteme anhand geometrischer Überlegungen abzuleiten, um darüber zu Prognosen über ringstrombedingte Aufspaltungswerte für diese Verbindungen zu gelangen. Ausgangspunkt bilden bereits bekannte Konformationen o-methylsubstituierter Biphenyle mit ihren Methylprotonenresonanzen, auf deren Übersicht in der Dissertation von M. Beyer [97] verwiesen sei.

Abb. 9 zeigt erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit der experimentell bestimmten $\Delta\delta$ -Werte vom Verdrillungswinkel $\varnothing$ der beiden Aromatenringe. Eckpfeiler der Korrelation bilden das Bimesityl (88), dessen Winkel mit 90° angenommen werden kann, sowie das Phenylmesitylen (89), dessen Interplanarwinkel der Elektronenbeugungswert des p-Fluor-Derivates [110] $\varnothing$ = 77,5° zugrunde gelegt wird. Die $\Delta\delta$ -Werte von (90) 0.30 ppm und (91) 0.12 ppm stellen chemische Verschiebungsdifferenzen zum 4-Methylbiphenyl dar. Ihren Verdrillungswinkeln wurden die aus den Photoelektronenspektren [111] bestimmten Werte zugrunde gelegt((90) 78 $\pm$ 2°; (91) 70 $\pm$ 2°). Für den graphischen Verlauf der Korrelation ist eine phasenverschobene Sinusfunktion (a), wie sie sich auch bei den theoretisch nach Johnson-Bovey- oder Haigh-Mallion-Tabellen berechneten Werten ergibt [97], eher diskutabel als die Gerade (b). Für die hier interessierenden Winkelbereiche dürfte ein Aufspaltungswert $\Delta\delta$ im Bereich zwischen diesen Funktionen zu erwarten sein.

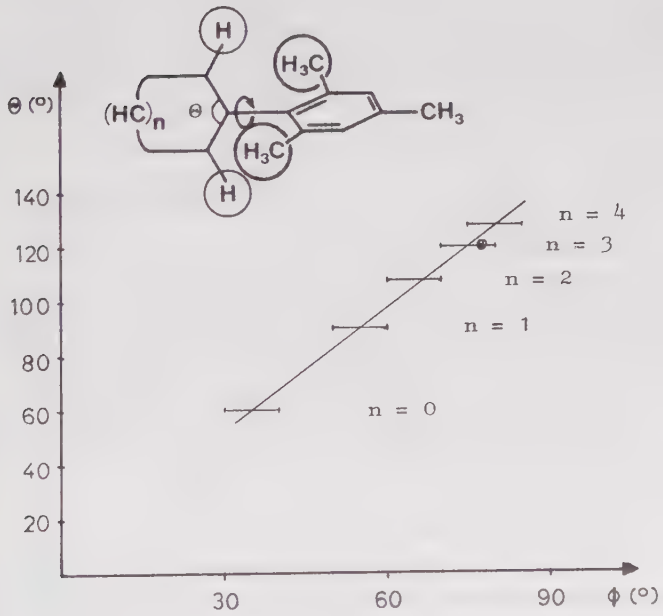
Abb. 9: In der Biphenylreihe beobachtete Methylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ in Korrelation zum experimentellen Interplanarwinkel ϕ



Einfachen Überlegungen zufolge hängt in mesitylsubstituierten ungesättigten Carbocyclen die sterische Wechselwirkung der o,o'-Mesitylmethylprotonen mit den orthoständigen carbocyclischen Protonen von der Ringgliederzahl und dem damit gekoppelten CCC-Innenwinkel des carbocyclischen Systems ab.

In Abb. 10 sind die anhand eines "Framework"-Molekülmodells abgeschätzten Verdrillungswinkel gegen die Innenwinkel des carbocyclischen Systems aufgetragen. Dabei wurden die sterisch ungünstigsten Methylgruppenrotamere zugrunde gelegt, unter der Annahme einer Annäherung der Protonen bis auf ihre van der Waals-Radien (= 1.2 Å). Die Winkelbereiche von 10° sind in der Ungenauigkeit der visuellen Winkelmessung begründet.

Abb. 10: Geschätzte Verdrillungswinkelbereiche Ø mesitylsubstituierter Carbocyclen in Abhängigkeit von deren Innenwinkel Θ



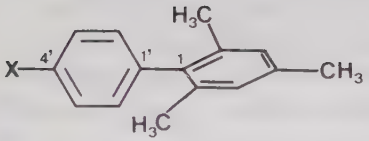
Der Interplanarwinkel des Phenylmesitylens (n=3) wurde wiederum mit $\emptyset$ = 77,5° angenommen. Die Linearität der Korrelation kann als Beleg für die Güte der abgeschätzten Verdrillungswinkelbereiche gesehen werden.

Für ein mesitylsubstituiertes Tropylium-Kation (n=4), wie es in den Mesitylazulenium-Kationen (15) - (17) vorliegt, wäre mit einem Winkelbereich von $\emptyset$ = 75-85° nach der Korrelation in Abb. 9 ein ringstrombedingter Aufspaltungsbereich von $\Delta\delta$ = 0.25 bis 0.43 ppm zu erwarten. Analog sollte sich im Mesitylcyclopentadienyl-Anion (n=2; $\emptyset$ = 60-70°) ein Ringstromanisotropieeffekt mit einem Aufspaltungsbeitrag von $\Delta\delta$ = -0.11 bis +0.22 ppm niederschlagen. Die Anwendung der streng nur für den Benzol-Ringstromanisotropieeffekt gültigen Korrelation in Abb. 9 auf das Cyclopentadienyl-Anion und das Tropylium-Kation ist statthaft, da nach dem Kuhn'schen Ringstrommodell (Kap. V.1.) für alle 3 Systeme Ringstromwerte in der gleichen Größenordnung ausgewiesen werden.

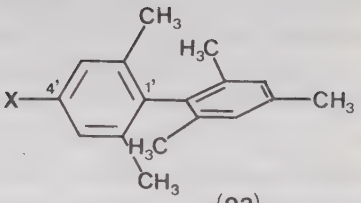
2.2. Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung durch Ladungseffekte

Systematische Untersuchungen zur Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung durch Ladungseffekte wurden bisher von Häfelinger, Hack und G. Westermayer [13] in der Reihe der 4'-substituierten 2,4,6-Trimethylbiphenyle (92), sowie in jüngster Zeit von H. Musso et al. [108] in der Reihe der 4'-substituierten 2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyle (93) durchgeführt.

Häfelinger et al. konnten bei elektronenanziehenden Substituenten X eine Vergrößerung der Aufspaltung des unsubstituierten Phenylmesitylens (92) (X = H) von 0.31 ppm bis auf 0.36 ppm (X = CN) beobachten. Elektronenliefernde Substituenten wiederum bewirken eine Verkleinerung bis auf 0.29 ppm ($X = NH_2$, $N(CH_3)_2$).



(92)



(93)

Da die Substitution in der sterisch unwirksamen para-Stellung erfolgt, kann für die gesamte Verbindungsreihe (92) ein konstanter Interplanarwinkel Ø (77,5° beim 4'-Fluor-2,4,6-trimethylbiphenyl [110]) angenommen werden. Die Änderung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung ist daher auf elektronische Effekte des Substituenten X zurückführbar. Die Korrelation von $\Delta\delta$ mit den nach der ab initio-Methode berechneten π-Ladungsdichten in 1'-Stellung ergab eine lineare Beziehung mit einer Steigung von 0.64 ppm/Ladungseinheit und einem Ordinatenabschnitt von 0.33 ppm, der der experimentell bestimmten Aufspaltung der Stammverbindung Phenylmesitylen ($\Delta\delta$ = 0.31 ppm) recht nahe kommt.

Für den Gang der Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ kann ein elektrischer Feldeffekt verantwortlich gemacht werden, der maßgeblich vom 1'-C-Atom ausgeht (Abb. 11). Ein elektronenziehender Substituent X bewirkt eine Erniedrigung der Elektronendichte am para-ständigen 1'-C-Atom. Eine positive Ladung in dieser Position verursacht wiederum eine Bindungspolarisation der o,o'-Methyl-C-H-Bindungen in Richtung

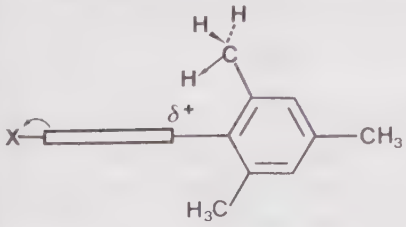


Abb. 11

auf das H-Atom, sodaß die durch Methylgruppenrotation äquivalenten o-Methylprotonen erst bei höherem Feld zur Resonanz kommen, mit dem Endresultat eines positiven Beitrags zur ringstrombedingten Mesitylmethylgruppenaufspaltung. Der umgekehrte Fall eines negativen Ladungsbeitrags ($\Delta\delta_{Lad} < 0$) wird bei elektronenspendenden Substituenten X beobachtet, die eine negative π-Ladungsdichte am 1'-C-Atom bedingen. Infolge seiner R^{-3}-Abhängigkeit kommt der elektrische Feldeffekt am Ort der p-CH_3-Protonen kaum zum Tragen, sodaß der ladungsbedingte Beitrag $\Delta\delta_{Lad}$ zur Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ in den Phenylmesitylenderivaten (92) fast ausschließlich vom Resonanzverhalten der o-CH_3-Protonen bestimmt wird.

Analoge Untersuchungen wurden von Musso et al. [108] in der Verbindungsreihe (93) durchgeführt, für die ein maximaler Verdrillungswinkel von 90° angenommen werden kann. Die Korrelation der Aufspaltungswerte des Mesitylrestes $\Delta\delta$ mit den Hammett'schen σ_p-Werten ergab ebenfalls eine lineare Abhängigkeit.
Um einen Einfluß des Verdrillungwinkels auf den Ladungsbeitrag $\Delta\delta_{Lad}$ zu ermitteln, wurden die Werte von Musso et al. ebenfalls gegen die ab initio-Ladungsdichten in 1'-Stellung Δq korreliert. Die Regressionsrechnung [112] für je acht Verbindungen in der Reihe (92) und (93) mit identischen Substituenten X ergab folgendes Resultat:

$$\Delta\delta_{(93)} = (0.818\,\Delta q \pm 0.202) + (0.478 \pm 0.006) \text{ ppm } (\varnothing=90°)$$

$$\Delta\delta_{(92)} = \underbrace{(0.578\,\Delta q \pm 0.217)}_{\Delta\delta_{Lad.}} + \underbrace{(0.322 \pm 0.007)}_{\Delta\delta_{RC}} \text{ ppm } (\varnothing=77{,}5°)$$

Hierbei sind: Δq = ab initio-π-Ladungsdichte des direkt mit der Mesitylgruppe verbundenen C-1'-Atoms in positiven elektrostatischen Ladungseinheiten, bei negativen π-Ladungsdichten erfolgt entsprechend Vorzeichenwechsel. Die

Standardabweichung war: 0.007 ≙ 10.3% bei (93), 0.008 ≙ 15.6% bei (92) mit folgenden Korrelationskoeffizienten: k = 0.971 (93), k = 0.936 (92), d.h. beide Korrelationen sind statistisch hochsignifikant. Der ladungsdichteabhängige Term $\Delta\delta_{Lad}$ ist demnach ebenso wie der ringstrombedingte Term $\Delta\delta_{RC}$ eindeutig verdrillungswinkelabhängig. $\Delta\delta_{Lad}$ wird mit abnehmender Verdrillung kleiner, und zeigt damit eine gleiche Tendenz wie der Ringstrom-Term $\Delta\delta_{RC}$, der mit sinkendem Verdrillungswinkel sich stark verringert (vgl. dazu Kap. V.2.1.). Beim Übergang von (93) zu (92) errechnet sich eine Verringerung in der Ringstromabhängigkeit $\Delta\delta_{RC}$ um 0.156 ppm und in der Ladungsabhängigkeit $\Delta\delta_{Lad}$ um 0.240 ppm pro -hypothetischer- ganzer positiver Ladung.

Im folgenden soll versucht werden, eine Verdrillungswinkelabhängigkeit dieses Ladungsterms $\Delta\delta_{Lad}$ zu beschreiben (Abb. 12). Da nur zwei Meßpunkte aus der Regressionsrechnung der Verbindungsreihen (92) und (93) vorliegen, kann die erhaltene Beziehung nur qualitativer Natur sein. Zur Diskussion stehen eine lineare Beziehung (Gerade b) sowie die Cos-Funktion (a). Der mathematische Verlauf der cos-Funktion (a) wird erhalten durch Eichung der Amplitude A in der Grundgleichung (3) mit Hilfe der beiden Korrelationspunkte in Abb. 12.

$$\Delta\delta_{Lad} = A \cdot \cos\phi \cdot \Delta q + 0.82\,\Delta q\ [ppm] \qquad Gl.(3)$$

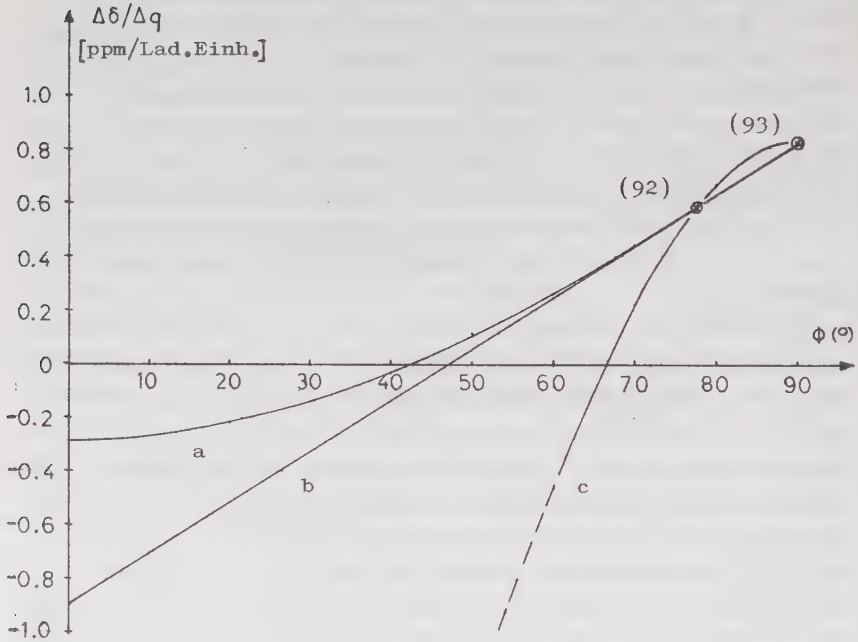
$$A = \frac{0.58 - 0.82}{\cos 77{,}5° - \cos 90°}\ [ppm] = -1.11\ [ppm] \qquad Gl.(4)$$

$$\Delta\delta/\Delta q = -1.11 \cos\phi + 0.82\ [ppm] \qquad (a)$$

Eine die Drehbewegung besser beschreibende $\cos^2\phi$-Funktion (c) mit Extremwerten bei 0° und 90° wäre ebenso diskutabel. Eine analoge Berechnung ergibt hier jedoch für die Amplitude einen unrealistischen Wert von A =-5.12 ppm:

$$\Delta\delta/\Delta q = -5.12 \cos^2\phi + 0.82\ [ppm] \qquad (c)$$

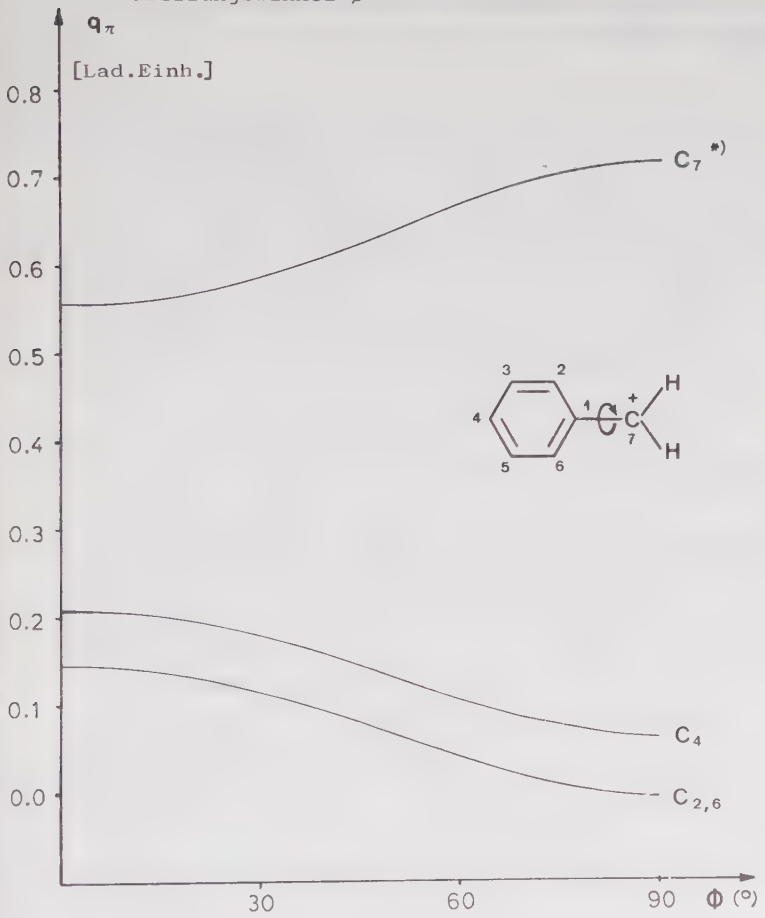
Abb. 12: Verdrillungswinkelabhängigkeit der ladungsbedingten Mesitylmethylgruppenaufspaltung Δδ



Da die konjugative Wechselwirkung der beiden π-Systeme in den Biphenylderivaten dem cosinus des Verdrillungswinkels Ø proportional ist, war die Frage von Interesse, inwiefern Ladungseffekte auf mesomerem Wege die Mesitylmethylgruppenaufspaltung beeinflussen könnten. Aufschluß sollte eine Berechnung der Ladungsdichten im Benzyl-Kation in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Ø des kationischen Substituenten nach der CNDO/2-Methode [113] erbringen.

Hier interessieren insbesondere die π-Ladungsdichten in der ortho- und para-Position, da nach Untersuchungen von M. Westermayer [114] die Resonanzen von Methylgruppen in diesen Positionen direkt mit der π-Ladungsdichte korrelierbar sind (Abb. 13).

Abb. 13: Nach der CNDO/2-Methode [113] berechnete π-Ladungsdichten im Benzyl-Kation in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Ø



*) Aus Symmetriegründen wird q_π dieses Atoms durch die Summe aus p_z- und p_y-Ladungsdichte beschrieben.

Abb. 13 zeigt für C-4 und C-2/6 zwar eine cosinusförmige Verdrillungswinkelabhängigkeit der π-Ladungsdichten, die für die o,p-Methylgruppenaufspaltung im entsprechenden 2,4,6-Trimethylbenzyl-Kation maßgebliche Differenz der π-Ladungsdichten bleibt jedoch über den gesamten Verdrillungswinkelbereich nahezu konstant. Nach diesem Ergebnis muß eine Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ durch mesomere Ladungseffekte eindeutig ausgeschlossen werden.

Die Berechnung eines Beitrags des als isotrop betrachteten elektrischen Feldeffekts zur Mesitylmethylgruppenaufspaltung im 2,4,6-Trimethylbenzyl-Kation nach dem Buckingham-Modell [115] ergab für die Differenz der o- und p-CH_3-Gruppen nach Mittelung über die Methylgruppenrotamere: $\Delta\delta_{Lad} = -0.18$ ppm $* \Delta q_7$. Setzt man die mesomeriebedingten π-Ladungsdichten des C-7-Atoms aus Abb. 13 ein, so errechnen sich Aufspaltungen von $\Delta\delta_{Lad} = -0.10$ ppm ($\phi = 0°$) bis - 0.13 ppm ($\phi = 90°$). Der Gang der ladungsbedingten Aufspaltung aus Abb. 12 ist mit dieser Rechnung nicht belegbar.

Als mögliche Erklärung der Verdrillungswinkelabhängigkeit der aus π-Ladungseffekten resultierenden Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta_{Lad}$ verbleibt noch die bisher neue Annahme einer Anisotropie des elektrischen Feldeffekts. Durch die Projizierung der räumlichen Elektronendichteverteilung in den Atomkern zur sogenannten atomaren Ladungsdichte wurde dieser elektrische Feldeffekt bisher immer als isotrop, d.h. in allen Raumrichtungen gleichverteilt, betrachtet [115]. Die verdrillungswinkelabhängige Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung durch eine Partialladung am ringverknüpften 1'-C-Atom in den oben behandelten Verbindungen könnte demnach so interpretiert werden, daß die o-CH_3-Gruppen des Mesitylrestes je nach Verdrillungswinkel einem Raum größerer oder geringerer Elektronendichte gegenüberstehen.

3. Untersuchung der Modellverbindungen

3.1. Mesitylsubstituierte Cyclopropenylium-Kationen

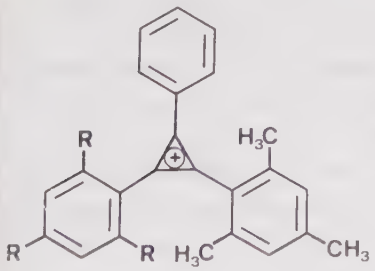
Die Mesitylcyclopropenylium-Kationen (1) und (2) wurden bereits früher [15] untersucht. Es ergaben sich Mesitylmethylgruppenaufspaltungswerte $\Delta\delta$ von 0.00 ppm (1) und 0.10 ppm (2), die als Summe mehrerer, in ihrer Größenordnung jedoch unbekannter Beiträge zu interpretieren sind, deren wichtigste sind:

a. Der Ringstromanisotropieeffekt des Cyclopropenylium-Kations, der aufgrund der geringen π-Elektronenzahl allerdings stark reduziert ist. Eine Abschätzung nach dem Kuhn'schen Ringstrommodell (Kap. V.1.) ergibt für das Cyclopropenylium-System einen Ringstromwert von 22%, nach dem Pople-Modell von 25% des Benzolringstromwertes [15].

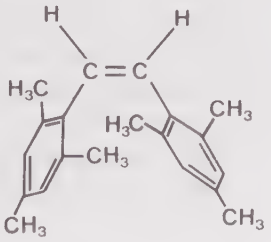
b. Die Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ durch die positive Ladung des Cyclopropenylium-Systems.

c. Die verdrillungswinkelabhängige Beeinflussung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ durch einen anisotropen elektrischen Feldeffekt.

d. Der Ringstromanisotropiebeitrag der beiden übrigen benachbarten Arylsubstituenten.



(1) R = H
(2) R = CH_3



(5)

(1) und (2) wurden in der vorliegenden Arbeit erneut synthetisiert und ihre ^{1}H-NMR-Spektren bei 90 MHz Meßfrequenz aufgenommen (Tab. 7). Bei (2) wurde ein geringfügig grösserer $\Delta\delta$-Wert von 0.11 ppm festgestellt.

Die Darstellung des Mesityl-di-tert -butyl-cyclopropenylium-Kations (3) sowie des Mesityl-di-n-propyl-cyclopropenylium-Kations (4), in denen die Sondenmethylprotonen ausschließlich dem Ringstromfeld des Cyclopropenyliumsystems unterworfen wären, mißlang auf dem für (1) und (2) vorgegebenen Syntheseweg.

Tab. 7: Chemische Verschiebungen der Mesitylprotonen in (1), (2) und (5) in ppm gegen TMS als internen Standard

Verb.	Mess-frequenz	Lösungs-mittel	m-H	p-CH_3	o,o'-CH_3	$\Delta\delta_{(o-p)}$
(1)	80 MHz	TFA-d_1	7.32	2.54	2.54	0.00
	90 MHz	TFA/$CDCl_3$ 1 : 1	7.31	2.52	2.52	0.00
(2)	90 MHz	TFA-d_1	7.29	2.52	2.41	0.11
(5)	60 MHz	CCl_4	6.67	2.19	1.92	0.27

Zum Vergleich mit dem Kation (2), das als gestörtes Stilbensystem begriffen werden kann, waren die NMR-Daten des cis-1,2-Dimesitylethylens (5) von Interesse (Tab. 7). Der Aufspaltungswert $\Delta\delta$ ist mit +0.27 ppm überraschend hoch und liegt schon an der Grenze des Bereichs, der bei mesitylsubstituierten Benzolderivaten [13] beobachtet wird. Die räumliche Nähe der beiden Mesitylgruppen erlaubt nur Konformationen mit einem Verdrillungswinkel der Mesitylgruppen nahe 90° zur zentralen Ethylenebene. Die o-CH_3-Protonen geraten dadurch in den Hochfeldverschiebungskegel der Ethylen-Doppelbindung und sind zusätzlich dem abschirmen-

den Bereich des Nachbarrings unterworfen, während die p-CH_3-Gruppen infolge ihrer größeren Entfernung von beiden Effekten weitgehend unbeeinflußt bleiben.

Eine derartig starke Verdrillung der Mesitylgruppe ist in den Kationen (1) und (2) aufgrund der räumlichen Verhältnisse nicht mehr gegeben. Die Röntgenstrukturanalyse des verwandten Triphenylcyclopropenylium-Perchlorats [116] ergab für die drei Phenylringe Verdrillungswinkel von 7.6, 12.1 und 21.2°. Die sterische Hinderung durch die o-Methylgruppen läßt für die Mesitylgruppe in (1) eine höhere Verdrillung erwarten, die sich in (2) durch den zweiten Mesitylrest noch vergrößern sollte. Nach Tab. 7 ist der Unterschied in den Aufspaltungswerten der beiden Verbindungen ausschließlich auf das verdrillungswinkelempfindliche Resonanzverhalten der o-CH_3-Protonen zurückzuführen.
Vernachlässigt man einen Ringstromanisotropiebeitrag der Arylsubstituenten, so lassen sich auf der Basis der Korrelationen in Abb. 9 und Abb. 12 (Kap. V.2.1. und V.2.2.) Mesitylmethylgruppenaufspaltungswerte $\Delta\delta$ für die Cyclopropenylium-Kationen (1) und (2) in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel Ø nach Gl. (5) berechnen:

$$\Delta\delta(\emptyset) = \underbrace{\frac{1}{3} * (\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}(\emptyset)}_{\Delta\delta_{Lad}} + \underbrace{0.22 * \Delta\delta'_{RC}(\emptyset)}_{\Delta\delta_{RC}} \quad (ppm) \qquad \text{Gl. (5)}$$

Hierbei sind: $(\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}$ = ladungsbedingte Aufspaltung aus Abb. 12; $\frac{1}{3}$ = π-Ladungsdichte am mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-C-Atom; $\Delta\delta'_{RC}$ = ringstrombedingte Aufspaltung in der Biphenylreihe aus Abb. 9; 0,22 = Ringstromkorrekturfaktor für das Cyclopropenylium-System (vgl. Kap. V.1.).

Tab. 8: Nach Gleichung (5) berechnete Aufspaltungswerte $\Delta\delta$ in den mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen (1) und (2) in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ϕ (in ppm)

ϕ (°)	$\Delta\delta_{RC,a}$	$\Delta\delta_{RC,b}$	$\Delta\delta_{Lad,a}$	$\Delta\delta_{Lad,b}$	$\Delta\delta_{a}$	$\Delta\delta_{b}$
90	0.101	0.101	0.273	0.273	0.37	0.37
85	0.094	0.088	0.240	0.240	0.33	0.33
80	0.079	0.074	0.210	0.210	0.29	0.28
75	0.055	0.062	0.177	0.177	0.23	0.24
70	0.026	0.047	0.147	0.143	0.17	0.19
65	0.000	0.034	0.117	0.113	0.12	0.15
60	-0.002	0.021	0.087	0.080	0.08	0.10
55	-0.044	0.009	0.060	0.050	0.02	0.06
50	-0.064	-0.004	0.037	0.017	-0.03	0.01
45	-	-0.018	0.011	-0.013	-	-0.03
40	-	-0.031	-0.010	-0.045	-	-0.08

Indices a,b: Die Werte wurden aus den Funktionen (a), bezw. (b) in den Korrelationen (Abb. 9 und 12) errechnet.

Da den nach Gl. (5) berechneten Mesitylmethylgruppenaufspaltungen einerseits die sterischen Verhältnisse mesitylsubstituierter Benzole impliziert sind, und andererseits die zur Berechnung herangezogenen Korrelationen bei kleinen Verdrillungswinkeln von geringerer statistischer Signifikanz sind, können die in Tab. 8 wiedergegebenen Werte eher zur Orientierung dienen. Die zuverlässigeren Werte bei maximaler Verdrillung zeigen, daß ein Ringstromeffekt im Cyclopropenylium-Kation einen vergleichsweise geringen Maximalbeitrag von $\Delta\delta_{RC} = 0.10$ ppm erbringt, während der Ladungseffekt um den Faktor 2 bis 3 überwiegt.

Vergleicht man die berechneten Gesamtaufspaltungen $\Delta\delta_{a}$ und $\Delta\delta_{b}$ mit den experimentell erhaltenen Werten (Tab. 7),

so ergeben sich durchaus realistische Verdrillungswinkelbereiche von Ø = 45-55° für (1) und Ø = 60-65° für (2). Umgekehrt erfahren die in den Kap. V.2.1. und V.2.2. diskutierten Verhältnisse eine nachträgliche qualitative Bestätigung durch dieses Ergebnis.

3.2. Mesitylcyclopentadienyl-Anion

Das Mesitylcyclopentadienyl-Anion (6), sowie das neutrale Mesitylcyclopentadien (7) zeigen mit ihren lagekonstanten o- und p-Mesitylmethylgruppensignalen identische Aufspaltungen von $\Delta\delta = 0.16$ ppm (Kap. VI.4.). Die Abwesenheit sterischer Faktoren legt für beide Verbindungen auch gleiche Interplanarwinkel nahe, sodaß für (6) eine Kompensation von Ladungs- und Ringstromeffekt gefolgert werden muß.
Eine Berechnung der Aufspaltungswerte für die Konformere von (6) erfolgt in Analogie zu Kap. V.3.1. nach Gleichung (6):

$$\Delta\delta(\text{Ø}) = \underbrace{-0.20 * (\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}(\text{Ø})}_{\Delta\delta_{Lad}} + \underbrace{0.95 * \Delta\delta'_{RC}(\text{Ø})}_{\Delta\delta_{RC}} \quad \text{(ppm)} \qquad \text{Gl.(6)}$$

Hierbei sind: $(\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}$ = ladungsbedingte Aufspaltung aus Abb. 12; $\Delta\delta'_{RC}$ = ringstrombedingte Aufspaltung der Methylbiphenyle aus Abb. 9; Faktor -0.20 = π-Ladungsdichte des mesitylverknüpften Cyclopentadienyl-C-Atoms; Faktor 0.95 = Ringstromkorrektur für das Cyclopentadienyl-Anion (Kap. V.1.).

Da die Korrelation in der Methylbiphenylreihe $\Delta\delta_{RC} = f(\text{Ø})$ auf experimentellen Werten basiert (Abb. 9), gibt der so ermittelte Ringstromterm $\Delta\delta_{RC}$ die Summe aus Doppelbindungs- und Ringstromanisotropie wieder. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung (Tab. 9) ergibt sich bei einem Verdrillungswinkel von 75°.

Tab. 9: Nach Gl. (6) berechnete Aufspaltungswerte $\Delta\delta$ des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6) in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel ϕ (in ppm)

ϕ (°)	$\Delta\delta_{RC,a}$	$\Delta\delta_{RC,b}$	$\Delta\delta_{Lad,a}$	$\Delta\delta_{Lad,b}$	$\Delta\delta_{a}$	$\Delta\delta_{b}$
90	0.437	0.437	-0.164	-0.164	0.27	0.27
80	0.342	0.318	-0.126	-0.126	0.22	0.19
75	0.233	0.266	-0.106	-0.106	0.13	0.16
70	0.114	0.209	-0.088	-0.087	0.03	0.12
65	0.000	0.147	-0.070	-0.068	-0.07	0.08
60	-0.105	0.096	-0.052	-0.050	-0.16	0.04

$\Delta\delta_{RC,b}$ beträgt hier 0.266 ppm, während die Aufspaltung des olefinischen Vergleichsstandards (7) von $\Delta\delta$ = 0.16 ppm den Anisotropieanteil der beiden Doppelbindungen widerspiegelt. Eine Differenz der beiden Werte 0.266 - 0.16 ppm = 0.106 ppm entspricht dem reinen Ringstromanisotropieeffekt, der bei diesem Interplanarwinkel durch den negativen Ladungsanteil von $\Delta\delta_{Lad,b}$ = -0.106 ppm kompensiert wird.

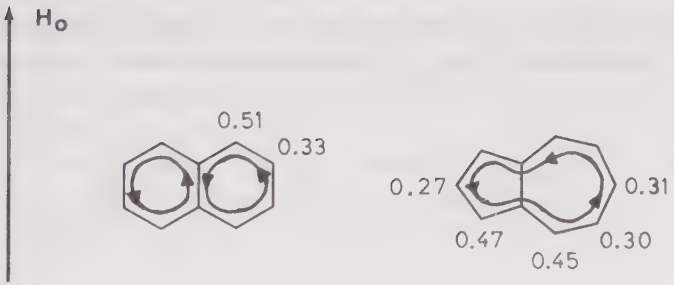
3.3. Mesitylazulene

Tab. 10: Chemische Verschiebungen der Mesitylprotonen der Mesitylazulene (8)-(12) in ppm (in $CDCl_3$/TMS; (8), (9) und (12) 80 MHz-Spektren, (10) und (11) 90 MHz-Spektren)

Verbindung	m-H	p-CH_3	o,o'-CH_3	$\Delta\delta_{(o-p)}$
1-Mesitylazulen (8)	7.01	2.38	1.91	0.47
2-Mesitylazulen (9)	6.89	2.35	2.08	0.27
4-Mesitylazulen (10)	6.99	2.38	1.93	0.45
5-Mesitylazulen (11)	6.97	2.34	2.04	0.30
6-Mesitylazulen (12)	6.96	2.34	2.03	0.31

Bei der Sondierung des Azulenringstroms bietet sich der Vergleich mit dem isomeren, aber alternierenden Naphthalinsystem an. Nach London [98] wird in annelierten Aromaten in jedem Teilring des Moleküls ein voneinander unabhängiger Ringstrom induziert. Dadurch kompensieren sich die Teilringströme über die Brückenbindung (Abb. 14). Die Nichtalternanz des Azulens hat einen Einfachbindungscharakter der C-C-Brückenbindung zur Folge, wie auch das Ergebnis der Elektronenbeugung des Azulens [90] verdeutlicht (Kap. III.3.). Es ist daher anzunehmen, daß sich der Azulenringstrom über ein deformiertes Cyclodecapentaen-Perimenter erstreckt, ohne Beteiligung der Brücken-C-C-Bindung.

Abb. 14: Beobachtete Mesitylmethylgruppenaufspaltungen $\Delta\delta$ in den Substitutionspositionen des Naphthalins [11] und Azulens (Tab. 10).



F. Hack [11] fand bei den Mesitylnaphthalinen Aufspaltungswerte von $\Delta\delta$ = 0.51 und 0.33 ppm. Der größere Wert des 1-Mesitylnaphthalins ist einerseits auf die größere Verdrillung der Mesitylgruppe infolge sterischer Hinderung

durch das peri-ständige Naphthalinproton, und andererseits auf den zusätzlichen Ringstromanisotropiebeitrag des Nachbarrings zurückzuführen. Ähnliche sterische Verhältnisse liegen bei (8) und (10) vor. Ihre Aufspaltungen von 0.47 ppm (8) und 0.45 ppm (10) beinhalten jedoch einen zusätzlichen Ladungsbeitrag $\Delta\delta_{Lad}$, hervorgerufen durch die alternierende Ladungsverteilung im Azulen. Der trotz seines negativen Ladungsbeitrags (Tab. 11) größere Wert von (8) deutet eine höhere Ringstromdichte im Azulen-Fünfring an.

Die zweite Gruppe der Mesitylazulene (9), (11) und (12) ist eher mit dem 2-Mesitylnaphthalin vergleichbar, da sie hauptsächlich nur den Ringstromanisotropiebeitrag des substituierten Ringes erfassen, und die Mesitylsonde ähnliche Verdrillungswinkel einnimmt. Der kleinste Wert $\Delta\delta$ = 0.27 ppm bei (9) ist auf die geringste Verdrillung der Mesitylgruppe innerhalb dieser Meßreihe zurückzuführen, bei der Ladungs- und Ringstromterm $\Delta\delta_{Lad}$ und $\Delta\delta_{RC}$ kleiner werden (vgl. Kap. V.2.2.).

Tab. 11: Ladungsdichte-korrigierte Mesitylmethylgruppenaufspaltungen $\Delta\delta_{Korr.}$ der Mesitylazulene ($\Delta\delta_{Korr} = \Delta\delta_{exp} - \Delta\delta_{Lad}$) in ppm

Verbindung	$\Delta\delta_{exp}$	π-Ladungsdichte	$\Delta\delta_{Lad}$	$\Delta\delta_{korr.}$
(8)	0.47	-0.099	-0.057	0.53
(9)	0.27	+0.030	0.017	0.25
(10)	0.45	+0.089	0.052	0.40
(11)	0.30	-0.039	0.023	0.32
(12)	0.31	+0.067	0.039	0.27

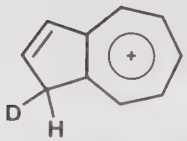
Da die Verdrillungswinkel der Mesitylgruppe in der gesamten Reihe der Mesitylazulene unbekannt sind, wurde die Ladungsdichtekorrektur in Tab. 11 aus dem Regressionswert der Phenylmesitylene (Kap. V.2.2.) für den einheitlichen Verdrillungswinkel $\phi = 77{,}5°$ und den ab initio- π -Ladungsdichten des Azulens aus Kap. III.3. näherungsweise ermittelt. Die resultierenden korrigierten Aufspaltungswerte $\Delta\delta_{korr.}$ zeigen hier Werte von 0.25 bis 0.53 ppm. Der Wert für die 1-Position übersteigt dabei den Aufspaltungswert des 1-Mesitylnaphthalins. Eine Berechnung des Ladungsanteils $\Delta\delta_{Lad}$ auf der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Weise bleibt hier jedoch nicht frei von Zweifeln. Durch die Ladungsalternanz im Azulen ist $\Delta\delta_{Lad}$ nicht mehr ausschließlich durch die π-Ladungsdichte des mesitylsubstituierten C-Atoms beschreibbar, da die umgekehrte Ladungsdichte der beiden direkt benachbarten Azulen-C-Atome den Ladungseffekt dieses Atoms teilweise kompensieren dürfte.
Die experimentell ermittelten Aufspaltungswerte liegen geringfügig unter denen der entsprechenden Mesitylnaphthaline. Alle Mesitylazulene, mit Ausnahme des relativ schwach verdrillten (9), zeigen jedoch Werte, wie sie auch bei mesitylsubstituierten Benzolderivaten [13] beobachtet werden. Ein Ringstromanisotropieeffekt im Azulen kann somit als eindeutig gesichert betrachtet werden.

3.4. Mesitylazulenium-Kationen

Die Spektren der Mesitylazulenium-Kationen wurden durch Lösen der korrespondierenden Mesitylazulene in TFA-d_1 erhalten, deren Umwandlung schon äußerlich am Farbumschlag von blau nach gelb erkenntlich war. Bei den im 7-Ring substituierten Verbindungen (15) - (17) ist hierbei Gelegenheit geboten, das sich dabei ausbildende System des Tropylium-Kations zu sondieren (Tab. 12).

Tab. 12: Chemische Verschiebungen der Mesitylprotonen in den Mesitylazulenium-Kationen in ppm (in TFA-d_1/ TMS; 90 MHz-Spektren)

Verbindung	m-H	p-CH_3	o,o'-CH_3	$\Delta\delta_{(o-p)}$
1-Mes-Azulenium-Kation (13)	7.15	2.41	2.05	0.36
2-Mes-Azulenium-Kation (14)	7.07	2.36	2.23	0.13
4-Mes-Azulenium-Kation (15)	7.19	2.44	1.95	0.49
5-Mes-Azulenium-Kation (16)	7.15	2.41	2.08	0.33
6-Mes-Azulenium-Kation (17)	7.14	2.41	2.07	0.34



In der Aufspaltung des Kations (13), in dem eine starke Verdrillung der Mesitylgruppe angenommen werden kann, spiegelt sich der Ringstromanisotropieeffekt des benachbarten 7-Rings wider, sowie ein Beitrag der positiven Ladung, die sich über die Fünfringdoppelbindung konjugativ fortzupflanzen vermag. (14) zeigt infolge seiner größeren Distanz und der geringeren Verdrillung nur noch eine Aufspaltung von $\Delta\delta$ = 0.13 ppm. Die Aufspaltung $\Delta\delta$ für ein mesitylsubstituiertes Tropylium-Kation in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Ø der Mesitylgruppe läßt sich in Analogie zu den Gleichungen (5) und (6) nach Gl. (7) berechnen:

$$\Delta\delta(\emptyset) = \underbrace{\frac{1}{7} * (\Delta\delta / \Delta q)'_{Lad}(\emptyset)}_{\Delta\delta_{Lad}} + \underbrace{1.03\ \Delta\delta'_{RC}(\emptyset)}_{\Delta\delta_{RC}} \quad \text{ppm} \qquad \text{Gl. (7)}$$

Hierbei sind: $(\Delta\delta / \Delta q)'_{Lad}$ = ladungsbedingte Aufspaltung aus Abb. 12; $\Delta\delta'_{RC}$ = ringstrombedingte Aufspaltung der Methylbiphenyle aus Abb. 9; Faktor 1/7 = π-Ladungsdichte

des mesitylverknüpften Tropylium-C-Atoms; Faktor 1.03 = Ringstromkorrektur für das Tropylium-Kation (Kap. V.1.).

Tab. 13: Nach Gl. (7) berechnete Aufspaltungswerte $\Delta\delta$ eines mesitylsubstituierten Tropylium-Kations in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel Ø (in ppm)

Ø (°)	$\Delta\delta_{RC,b}$	$\Delta\delta_{Lad,b}$	$\Delta\delta_{b}$
90	0.474	0,117	0.59
85	0.408	0.103	0.51
80	0.345	0.090	0.43
75	0.285	0.076	0.36
70	0.221	0.061	0.28
65	0.160	0.049	0.21
60	0.103	0.034	0.14

Index b: Den Werten liegen die Korrelationen b aus den Abb. 9 und 12 zugrunde.

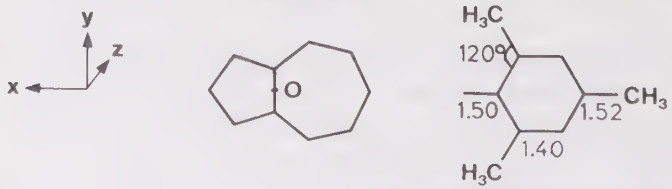
Nach der Rechnung (Tab. 13) wäre für ein maximal verdrilltes Mesityltropylium-Kation eine Aufspaltung von 0.59 ppm zu erwarten. Das von H. Musso et al. [108] dargestellte 2-Mesityl-1,3,5-trimethyl-tropylium-Kation zeigt eine Aufspaltung von $\Delta\delta$ = 0.54 ppm. Legt man dieser Verbindung einen Verdrillungswinkel von 90° zugrunde, so liegt die Abweichung von 9% innerhalb der Fehlergrenze, mit der auch die fundamentalen Korrelationen aus Kap. V.2.2. behaftet sind.
Ein Vergleich der experimentell beobachteten Aufspaltungen der Mesitylazulenium-Kationen (15) - (17) aus Tab. 12 mit den berechneten aus Tab. 13 weist für (15) einen Verdrillungswinkel Ø nahe 85° aus, während (16) und (17) infolge ihrer geringeren sterischen Hinderung nur um etwa 75° verdrillt sein sollten. Berücksichtigt man eine geringfügige Erniedrigung der π-Elektronendichte des Tropyliumrings

durch die konjugative Wechselwirkung mit der 5-Ring-Doppelbindung, aus der eine Verminderung des Ladungsterms (Tab. 13) resultiert, so stellen die auf diese Weise ermittelten Verdrillungswinkel Minimalwerte dar.

3.5. Vergleich der experimentell ermittelten Mesitylmethylgruppenaufspaltungen der Mesitylazulene mit den Modellrechnungen

Zum Vergleich mit den experimentellen Werten wurden die Aufspaltungen der Mesitylazulene nach dem "Atomaren Punkt-Dipol-Modell" nach G. Häfelinger [106] berechnet. Die Rechnung erfolgte über das Programm APUDIMO [117] auf der Grundlage der Gl. (1) aus Kap. V.1. Als Punkt-Dipol-Abstand wurde a = 0.675 Å festgelegt.
Eingabe-Parameter waren die kartesischen Koordinaten der Azulen-C-Atome und der Methyl-C-Atome des Mesitylrestes, sowie die Drehvektoren der Methylprotonen, deren chemische Verschiebung durch Mittelwertbildung aus den in einem Unterprogramm simulierten Methylgruppenrotameren (in 10°-Schritten) berechnet wurde. Als Strukturdaten der Mesitylgruppe wurden die Werte aus Abb. 15 verwendet. Dem Azulenteil liegen die Elektronenbeugungsstrukturdaten des Azulens [90] zugrunde, dessen kartesische Koordinaten aus der G 70-ab initio-Rechnung (Kap. III.3.) übernommen wurden.

Abb. 15: Verwendete Strukturdaten der Mesitylazulene



Die Koordinaten der Methyl-C-Atome sowie der Methylgruppen-Drehvektoren (Richtung der C_{Methyl}-C_{Aryl}-Bindung) wurden mit Hilfe trigonometrischer Formeln manuell berechnet.

Tab. 14: Experimentell bestimmte $\Delta\delta_{exp}$ und nach dem Punkt-Dipol-Modell [106] berechnete ringstrombedingte Mesitylmethylgruppenaufspaltungen $\Delta\delta_{Hf}$ der Monomesitylazulene in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel Ø in ppm

	Ø (°)	1-Mesityl-azulen (8)	2-Mesityl-azulen (9)	4-Mesityl-azulen (10)	5-Mesityl-azulen (11)	6-Mesityl-azulen (12)
	50		0.27			0.38
$\Delta\delta_{Hf}$	60		0.53			0.62
	70		0.69			0.76
	80		0.77			0.83
	90	0.89	0.79	0.98	0.85	0.85
$\Delta\delta_{exp}$		0.47	0.27	0.45	0.30	0.31
$Ø_{gesch*}$:		85° [a]	75° [b]	85° [a]	75° [a]	75° [a]

* geschätzte Verdrillungswinkel Ø aufgrund der Ergebnisse in a) Kap. V.3.4., b) Kap. V.3.2.

Für die symmetrisch substituierten Verbindungen 2-Mesitylazulen (9) und 6-Mesitylazulen (12) wurden die Aufspaltungen in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Ø der Mesitylgruppe in 10°-Schritten berechnet, während für (8), (10) und (11) nur eine 90°-Verdrillung der Mesitylgruppe zugrunde gelegt wurde. Die so ermittelten Werte $\Delta\delta_{Hf}$ sind den experimentell beobachteten $\Delta\delta_{exp}$ in Tab. 14 gegenübergestellt.

Die berechneten Werte liegen durchweg höher, doch sind die großen Aufspaltungswerte in der 1- und 4-Position tendenziell wiedergegeben. Werden dem Vergleich von Experiment und Rechnung die ladungsdichtekorrigierten $\Delta\delta$-Werte (Tab. 11) zugrunde gelegt, und werden weiterhin Substituentenkorrektur-

faktoren für die zweite o-CH_3-Gruppe eingeführt, so nähern sich $\Delta\delta_{Hf}$ und $\Delta\delta_{exp}$ um durchschnittliche 0.10 ppm an. Die verbleibende Diskrepanz ist möglicherweise in der Annahme eines starren Mesitylgerüsts in der Rechnung begründet. Bei Strukturuntersuchungen an o-substituierten Biphenylen [110] wurden Winkeldeformationen der C_{Aryl}-Substituentenbindung um ca. 5° beobachtet, die den Substituenten aus dem Bereich des zweiten Phenylrings auslenken. Eine geringfügige Verlagerung des magnetisch wirksamen Ortes der o-CH_3-Protonen in Bereiche geringerer Abschirmung würde sich in diesem Falle in geringeren experimentellen $\Delta\delta$-Werten niederschlagen, die durch die Rechnung nicht erfaßt werden.

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Neben den in der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts erhältlichen Grundchemikalien wurden zusätzlich folgende Chemikalien, Hilfsstoffe und Lösungsmittel verwendet:

Acetanhydrid - Merck
Acetonitril (Uvasol) - Merck
Aluminiumoxid basisch, Akt.-Stufe I - Machery Nagel u. Co.
4-Aminopyridin - Merck
Iso-amylnitrit - Merck
Benzalchlorid - Riedel de Haen
Benzol p.A. wasserfrei - Merck
Bromcyan - Merck-Schuchardt
Brommesitylen - Merck
Chloranil zur Synthese - Merck-Schuchardt
Cycloheptanon - Merck-Schuchardt
Cyclopenten-(1)-on-(3) - EGA
Dicyclopentadien - Fluka
n-Hexan rein - Merck
Kalium-tert -butylat - Merck
Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm) - Machery Nagel u. Co.
Lithium-Metall-Dispersion (30%) in Paraffin - Metallgesellschaft
Methanol (Uvasol) - Merck
N-Methylanilin zur Synthese - Merck-Schuchardt
Methylbromid in Druckflasche - Fluka
Natrium-Metall-Dispersion (45%) in Paraffin - Fluka
Octin-(4) - Merck-Schuchardt
Palladium (5,12%) auf Aktivkohle - Degussa
Tetrafluoroborsäure (54%) in Diethylether - Merck-Schuchardt
Trifluoressigsäure-d_1 - Merck

Ethanol wurde mit Na und Phthalsäurediethylester nach einer Standardvorschrift [118] absolutiert.
n-Hexan wurde mit Na-Dispersion gekocht und über eine 800 mm-Kolonne destilliert.

Diethylether wurde durch Rückflußkochen mit Na und anschließende Destillation absolutiert.
Aceton wurde über P_4O_{10} entwässert und über eine Kolonne destilliert.

Die verwendete Photoapparatur bestand aus einer Hg-Mitteldrucklampe "Hanovia-450 Watt" (Quarzlampengesellschaft Hanau) mit "Vycor-Filter" und dem zugehörigen Belichtungsgefäß mit Kühlmantel. Die Transmission des Filters beträgt bei 240 nm 50%, 280 nm 80% und bei 340 nm 90% (= volle Transmission).
Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden mit Kieselgel-Fertigplatten 60 F 254 und Aluminiumoxid-Fertigplatten F 254 Typ E der Fa. Merck durchgeführt. Die optische Untersuchung erfolgte mit einer Universal-UV-Lampe der Fa. Camag.
Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt.
Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an dem Gaschromatographen Fractovap 2101 der Fa. Carlo Erba über eine gepackte Edelstahlsäule (Länge 2 m, Innendurchmesser 4 mm, gefüllt mit 1% OV1 auf Chromosorb Q).
Für säulenchromatographische Trennungen wurde gelegentlich ein Fraktionssammler, Modell 328, der Fa. ISCO in Anspruch genommen.
Die Elementaranalysen wurden von Herrn H.J. Wurmstich an einem Elemental Analyzer 1104 der Fa. Carlo Erba erstellt.
Die IR-Spektren wurden von Frl. U. Förstel an dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221 aufgenommen.
Für die UV- und Lichtabsorptionsmessungen stand das Gerät DK-2 der Fa. Beckman zur Verfügung.
Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch die Herren H. Bartholomä und R. Müller an einem MAT 711 der Fa. Varian.
Die GC-MS-Spektren wurden durch Herrn G.J. Nicholson erstellt an einem Carlo-Erba 2920-Gaschromatographen, kombiniert mit

einem Varian MAT 112 S-Massenspektrometer. Die Massenspektren sind teilweise als Strichspektren wiedergegeben.

Für Protonenresonanzspektren standen die 60 MHZ-Geräte A 60 und EM 360 der Fa. Varian zur Verfügung, sowie die hochauflösenden Puls-Fourier-Transform-Geräte WH 90, HFX 90 und WP 80 der Fa. Bruker, an denen auch die ^{13}C-NMR-Messungen erstellt wurden. Die Messungen an den hochauflösenden PFT-Geräten wurden von den Herren B. Meier und Dr. K. Albert durchgeführt. In den meisten Fällen diente TMS als interner Standard. Bei den ^{13}C-Messungen wurde mitunter auf das Lock-Signal des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels bezogen. Die Lösungsmittel sind in den Einzelfällen gesondert erwähnt. Die chemische Verschiebung bezieht sich auf die δ-Skala und ist in der Einheit ppm wiedergegeben.
Als Abkürzungen wurden verwendet:
S - Singulett, D - Dublett, T - Triplett, Q - Quartett, M - Multiplett.
Sämtliche ^{13}C-NMR-Spektren wurden unter Protonen-Breitband-Entkopplung aufgenommen.
Die Computerberechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen an dem Telefunken-Computer TR 440 durchgeführt. Wertvolle Hilfestellung leisteten hierbei die Kollegen C. Regelmann und M. Westermayer.

Allen genannten Damen und Herren danke ich herzlich für ihre Bemühungen.

2. Darstellung der mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen:

2.1. 1,2-Dimesityl-3-phenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (2)

Einer unter N_2-Atmosphäre vorgelegten Suspension aus 2,0 g (7,5 mmol) 1,2-Dimesitylacetylen (24)*) und 3,35 g (15,0 mmol) feingepulvertem Kalium-tert -butylat in 30 ml trockenem Benzol wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 2,42 g (31,0 mmol) (25) in 20 ml trockenem Benzol zugetropft. Schon nach Zugabe weniger Tropfen erstarrt die Suspension zu einer hochviskosen, geleeartigen Masse, die anfangs nur schwer zu rühren ist, sich gegen Ende der Zugabe jedoch wieder weitgehend verflüssigt. Unter weiterem Einleiten von N_2 wird die Reaktionsmischung 25 Std. lang rückflußgekocht, und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase mit wenig Ether dreimal extrahiert. Die vereinigten weinroten organischen Phasen werden mit Wasser neutralgewaschen, und nach Trocknen über $MgSO_4$ tropfenweise mit ca. 5 ml einer 54%-igen etherischen HBF_4-Lösung versetzt. Schon nach Zugabe weniger Tropfen flockt ein voluminöser Niederschlag aus, der sich nur schwer filtrieren läßt. Nach Umkristallisieren aus trockenem Chloroform verbleibt ein beiges, feinkristallines Pulver.

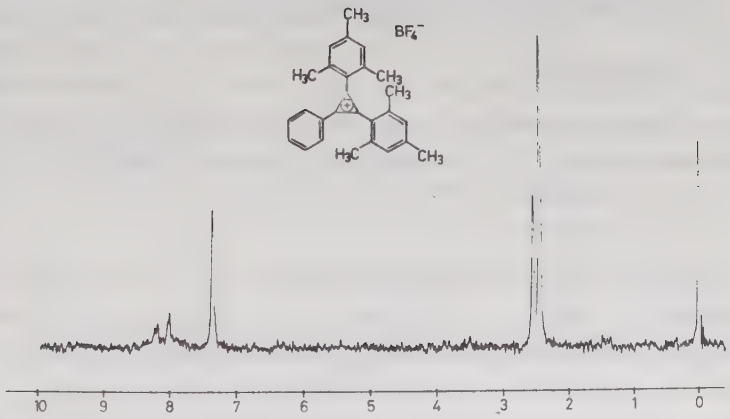
Ausbeute: 0,42 g (12,8% d.Th.)

Fp.: 260° C (Zers.; von der Heizrate abhängig)

---

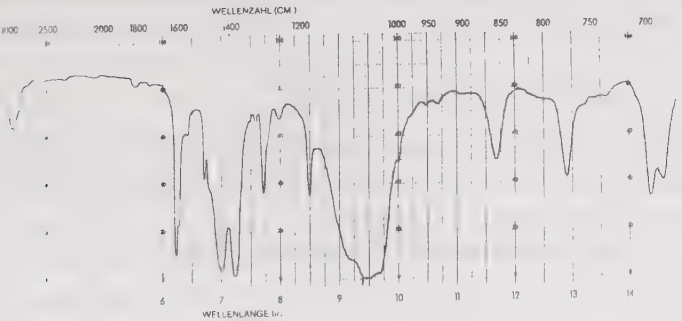
*) Die Darstellung von (24) erfolgte, ausgehend von Mesitylen, in einer 4-Stufen-Synthese nach R.C. Fuson et al. [24]. Die experimentellen Details stimmen mit den früher beschriebenen [15] überein; von einer nochmaligen Beschreibung wird daher abgesehen.

NMR (TFA-d_1):



S 2,41 (12 H), S 2,52 (6 H), S 7,29 (4 H), M 7,87-8,24 (5 H)

IR:



MS: (M^+) m/e = 351 (Kation)

2.2. Versuch zur Darstellung des 1-Mesityl-2,3-di-tert -butyl-cyclopropenylium-Kations (3)

2.2.1. Pinakolon (38)

(38) ist durch Pinakolon-Umlagerung von Pinakol nach einem Standardverfahren [119] in 70%-iger Ausbeute zugänglich.
Kp 106° C / 760 Torr

2.2.2. 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan (39) [28]

Zu 177,0 g (0,85 mol) feingepulvertem PCl_5 werden unter Eiskühlung und mechanischem Rühren 85,0 g (0,85 mol) (38) innerhalb von 3 Std. zugetropft. Nach 18-stündigem Weiterrühren wird die Reaktionsmischung vorsichtig auf 500 g zerstoßenes Eis gegossen, wobei (39) als weißer Feststoff ausfällt, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet wird.
Roh-Ausbeute: 60,0 g (45,6% d.Th.) Lit.-Rohausbeute: 48,4% d.Th.
Fp.: 148-149° C Lit.-Fp.: 151-152° C (sublimierte Probe)

2.2.3. tert -Butylacetylen (41) [29]

(41) ist durch Eliminierung von (39) nach [120] erhältlich. Die relativ große Flüchtigkeit von (41) erfordert jedoch besondere apparative Vorkehrungen, denen in einer modifizierten Arbeitsvorschrift [29] Rechnung getragen wurde, und nach der auch hier im wesentlichen verfahren wurde:
60,0 g (0,387 mol) rohes (39) werden zusammen mit 18 ml absol. Ethanol, 175 g KOH-Pillen und 70 ml Mineralöl im 500 ml-Dreihalskolben vorgelegt, der neben Innenthermometer und KPG-Rührer mit einem Rückflußkühler versehen ist. Der Rückflußkühler trägt an seinem oberen Ende eine Destillationsbrücke, deren Kühler mit einer Kryostatenflüssigkeit von -15 bis -20° C betrieben wird.
Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam aufgeheizt.

Nach dem Schmelzen der KOH-Pillen setzt bei 110° heftiges Sieden ein, das durch entsprechende Kühlwasserzufuhr zum Rückflußkühler unter Kontrolle gebracht werden kann, während entstandenes (41) in die mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlage überdestilliert. Nach Abklingen der Anfangsreaktion wird innerhalb von 2 Std. langsam auf 200° C Sumpftemperatur geheizt, bis die Destillation allmählich abgeklungen ist, und die Destillationstemperatur 100° C übersteigt.

Das Destillat wird in 80 ml Xylol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, und über Na_2SO_4 getrocknet. Die anschließende fraktionierte Destillation ergibt 2 Fraktionen, die (41) bezw. dem einfach eliminierten Produkt (40) entsprechen:

Fraktion I: tert -Butylacetylen (41)
Ausbeute: 13,5 g (43% d.Th.) Lit.-Ausbeute: 73% d.Th.
Kp: 35-40° C Lit.-Kp: 36-40° C
NMR (CCl_4): 1,26 (S, 9 H), 1,90 (S, 1 H)

Fraktion II: 2-Chlor-3,3-dimethylbuten-(1) (40)
Ausbeute: 13,8 g (30% d.Th.) Lit.-Ausbeute: 20% d.Th.
Kp: 94-98° C Lit.-Kp: 95-99° C
NMR (CCl_4): 1,24 (S, 9 H),5,10 (S, 2 H)

(40) läßt sich unter denselben Reaktionsbedingungen in 64%-iger Ausbeute in (41) überführen (Lit.: 82% d.Th.).

2.2.4. 2,5,5-Trimethyl-hexin-(3)-ol-(2) (43) [26]

Zu einer Suspension von t-Butylethinylmagnesium-bromid in 140 ml absol. Ether, dargestellt durch "Umgrignardierung" aus 16,0 g (0,195 mol) (41) und 0,20 mol Ethylmagnesium-bromid [121], werden unter Rühren und Kühlung im Wasserbad 12,8 g (0,22 mol) wasserfreies Aceton in 15 ml absol. Ether langsam zugetropft. Nach Stehen über Nacht, Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung ergibt die Vakuumdestillation 18,9 g Carbinol (43), das in der Vorlage zu farblosen, nadelförmigen Kristallen erstarrt.

Ausbeute: 69% d.Th. Lit.-Ausbeute: 81% d.Th.
Kp: 85° C / 59 Torr Lit.-Kp: 84-86° C / 60 Torr
NMR (CCl_4): 1,21 (S, 9 H); 1,41 (S, 6 H); 1,93 (S, 1 H)

2.2.5. 2-Chlor-2,5,5-trimethyl-hexin-(3) (44) [26]

In eine Suspension aus 18,0 g (0,129 mol) (43) und 4 g $CaCl_2$ in 35 ml n-Hexan wird bei 0° C unter leichtem Rühren 5 Std lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt 12,9 g (44), das im Kühlschrank zu farblosen Kristallen erstarrt.
Ausbeute: 63% d.Th. Lit.-Ausbeute: 80% d.Th.
Kp: 64° C / 68 Torr Lit.-Kp: 81-81,5° C / 100 Torr

2.2.6. 1,2-Di-tert -butylacetylen (27) [26]

Zu 0,082 mol CH_3MgBr in 40 ml absol Ether, hergestellt nach [122], wird eine Lösung aus 12,5 g (0,079 mol) (44) in 12 ml absol. Ether innerhalb von 8 Std bei 0° C zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur und 1-stündigem Erwärmen auf 45° C wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit kalter 10%-iger HCl vorsichtig hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Nach Waschen der Etherphase und Trocknen über Na_2SO_4 ergibt die anschließende fraktionierte Destillation 5,2 g (27) als farblose Flüssigkeit.
Ausbeute: 48% d.Th. Lit.-Ausbeute: 55% d.Th.
Kp: 109° C Lit.-Kp. : 111,7-112,2° C
NMR (CCl_4): 1,16 (S)

Bei analoger Umsetzung von (44) mit CH_3MgJ, anstelle von CH_3MgBr, setzte sich beim Erwärmen der Reaktionslösung Jod frei, und die Destillation der aufgearbeiteten Produktlösung ergab kein (27). Vielmehr konnten aus dem schwarzen Destillationssumpf nach 4-maligem Umkristallisieren aus Aceton lange, farblose Nadeln isoliert werden, die dem 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldecadiin-(3,7) [29] (45) entsprechen dürften.

Ausbeute: 28% d.Th.
Fp: 112,5-113° C Lit.-Fp [29]: 112,5-113° C
NMR (CCl_4): 1,19 (S, 18 H); 1,22 (S, 12 H)
MS: m/e = 246 (M^+)

2.2.7. Umsetzung von Di-tert -butylacetylen (27) mit 2,4,6-Trimethylbenzylidenchlorid (26) *)

Analog Abschnitt 2.1. werden 5,53 g (0,04 mol) (27) und 11,2 g (0,10 mol) feingepulvertes Kalium-tert -butylat in 60 ml trockenem Benzol mit 9,76 g (0,048 mol) (26) in 50 ml trockenem Benzol umgesetzt. Nach 19-stündigem Rühren bei 90° C wird abgekühlt, mit Wasser versetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet.
Aus der aufgearbeiteten Produktlösung konnte weder mit trockenem HBr, noch mit 54%-iger etherischer HBF_4-Lösung ein Cyclopropenylium-Salz (3) ausgefällt werden.

2.3. Versuch zur Darstellung des 1,2-Di-n-propyl-3-mesityl-cyclopropenylium-Kations (4)

Analog Abschnitt 2.1. wurde eine Suspension aus 2,48 g (22 mmol) (28) und 5,84 g (54 mmol) feingepulvertem Kalium-tert -butylat in 30 ml trockenem Benzol mit 5,6 g (27 mmol) (26) in 60 ml trockenem Benzol umgesetzt und unter Rühren rückflußgekocht. Die gaschromatische Überprüfung des Reaktionsgemisches während der ersten 5 Std zeigte keine Abnahme der Acetylenkomponente (28) an. Nach weiterem 10-stündigem Rückflußkochen konnte aus der in üblicher Weise aufgearbeiteten Produktlösung kein Cyclopropenylium-Salz (4) isoliert werden. Ein weiterer Versuch, bei dem zu einer vorgelegten benzolischen Lösung von (28) und (26) das Kalium-tert -butylat portionsweise unter N_2 eingetragen wurde, führte ebenfalls zu einem negativen Ergebnis.

*) (26) ist durch Umsetzung von Mesitylaldehyd [31] mit PCl_5 nach Asinger u. Lock [30] erhältlich. Die Darstellung wurde früher schon beschrieben [15].

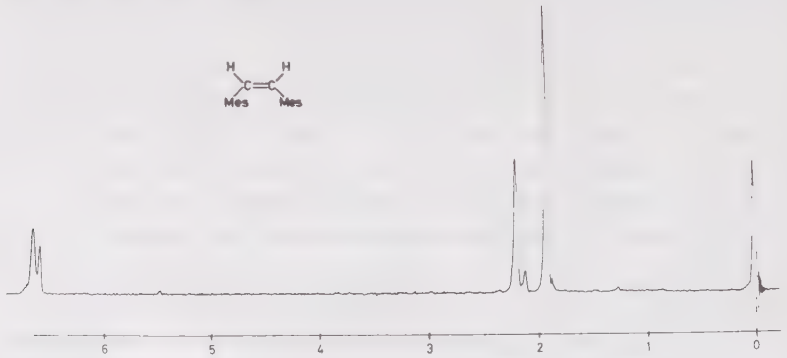
3. Darstellung von cis-1,2-Dimesitylethylen (5)

In Anlehnung an die Untersuchungen von E. Fischer et al. [32] wird eine Lösung von 0,54 g (2,03 mmol) (37) *) in 170 ml gereinigtem n-Hexan unter Begasung mit Reinststickstoff bei +10° C in einer Photoapparatur **) mit polychromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda > 240$ nm bestrahlt, und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Erreichen des Photogleichgewichts (45 min.) wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und auf einer abgedunkelten Säule (Länge 80 cm; Ø 1,5 cm; Adsorbens: SiO_2; Fließmittel: Cyclohexan) chromatographiert. Man erhält zwei gut getrennte Fraktionen, von denen die erste das photoisomerisierte Produkt (5) enthält, und die zweite die unumgesetzte trans-Verbindung (37). Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt (5) in Form eines farblosen hochviskosen Öls. Aus der zweiten Fraktion lassen sich 0,21 g (39%) der Ausgangsverbindung (37) zurückgewinnen.

Ausbeute: 0,31 g (57% d.Th.)
(94% bezügl. umgesetztem (37))

R_f: 0,27 (SiO_2/Cyclohexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):

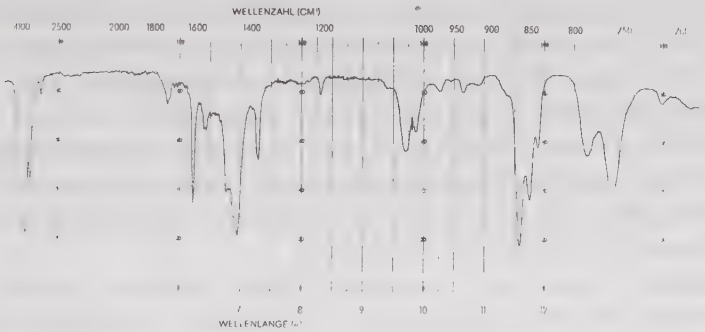


*) siehe Kap. II.1.3.1.

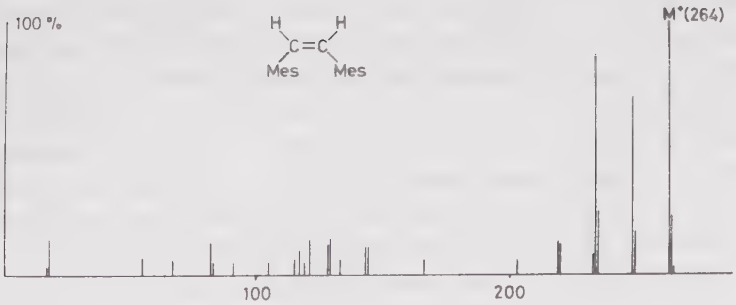
**) siehe Kap. VI.1.

1,92 (S, 12 H); 2,10 (Verunreinigung); 2,19 (S, 6 H); 6,60 (S, 2 H); 6,67 (S, 4 H)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



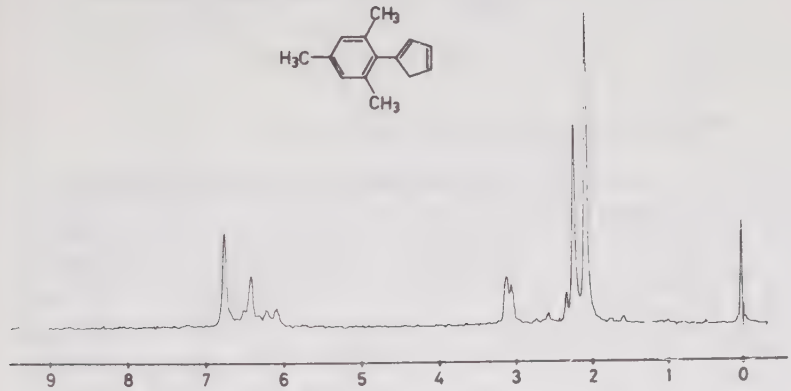
4. Darstellung des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6)

4.1. Mesitylcyclopentadien (7)

9,7 g einer 30%-igen Li-Dispersion in Paraffin, entsprechend 2,9 g (0,42 mol) Li-Metall, werden im 250 ml-Dreihalskolben vorgelegt und unter Reinststickstoff paraffinfrei gewaschen, indem 30 ml wasserfreies Benzol zugegeben und unter Rühren erwärmt wird. Die heiße Lösung wird sodann durch ein seitlich angesetztes, mit Glaswolle abgedichtetes Schliffrohr unter N_2-Druck abdekantiert, und der Waschvorgang mit jeweils der gleichen Menge Benzol, und danach mit Ether wiederholt.
Dem nunmehr feinverteilt zurückbleibenden Li-Metall werden nach Zugabe von 80 ml Ether 42,7 g (0,21 mol) Brommesitylen so zugetropft, daß nach anfänglichem Erwärmen die Etherlösung auch nach Entfernen des Heizbades in gelindem Sieden verbleibt. Es bildet sich eine milchig weiße Suspension, die anschließend noch 4 Std rückflußgekocht wird.
Zu der so entstandenen Mes-Li-Suspension wird unter Eiskühlung 8,8 g (0,11 mol) (50) in 25 ml absol. Ether langsam zugetropft, und nach beendeter Zugabe noch 1 Std bei Raumtemperatur weitergerührt. Da die Reaktionslösung noch vereinzelte Li-Partikel enthält, werden zunächst bei -15° C unter N_2 30 ml Methanol und anschließend 100 ml Eiswasser sehr vorsichtig zugetropft, wobei sich das gelbstichige Reaktionsgemisch teilweise nach gelborange verfärbt. Das Hydrolysat wird mit NH_4Cl-Lösung neutralisiert, und mit Ether extrahiert. Dabei machte sich ein wasser-, wie etherunlöslicher weißer Feststoff durch Emulsionsbildung störend bemerkbar, der abgetrennt und nicht weiter untersucht wurde. Die vereinigten Etherlösungen werden nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 im Vak. eingeengt. Es verbleibt eine braungelbe Flüssigkeit, die sofort unter N_2 im Vak. fraktioniert wird.

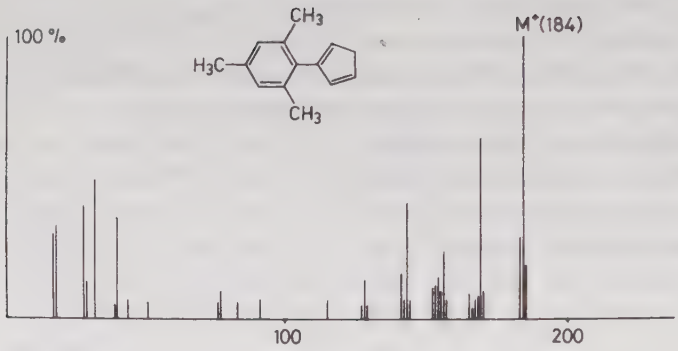
Nach einem Vorlauf von Mesitylen und Brommesitylen, und einer produkthaltigen Mischfraktion, geht (7) bei kontinuierlicher Steigerung der Badtemperatur auf 210° C in einer sehr langsam verlaufenden Destillation als leicht gelbstichige viskose Flüssigkeit über, die mit ihrem leicht säuerlich aromatischen Geruch an Phenylessigsäure erinnert.
Ausbeute: 2,1 g (10,4% d.Th.)
Kp: 85° C / 1,1 Torr

NMR-Spektrum (CCl_4):



2,08 (S, 6 H); 2,24 (S, 3 H); 2,33 (Verunreinigung); 3,00 - 3,16 (M, 2 H); 6,30 - 6,51 (M, 3 H); 6,91 (S, 2 H)

Massenspektrum:

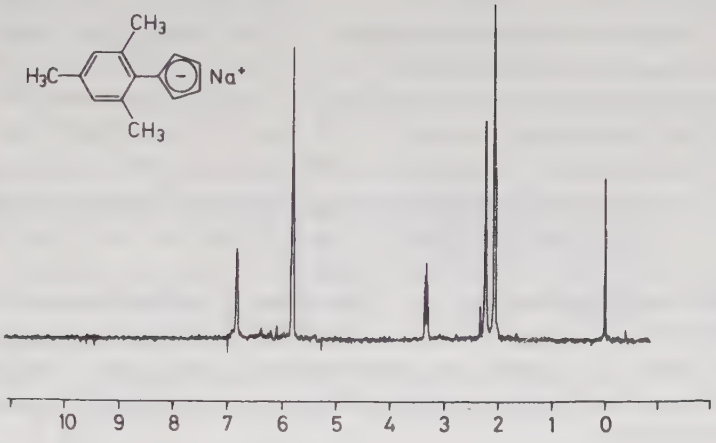


4.2. Mesitylcyclopentadienyl-Anion (6)

Das Na-Salz des Mesitylcyclopentadienyl-Anions (6) bildet sich bei der Umsetzung der neutralen Spezies (7) mit CD_3ONa. (6) wird lediglich in Form einer NMR-Probenlösung erzeugt, durch Lösen von (7) unter Luftausschluß in einer ca. 0,9-molaren CD_3ONa/CD_3OD-Lösung, die durch Auflösen der entsprechenden Menge Na in CD_3OD erhalten wird. Bei Luftzutritt zersetzt sich die ursprünglich farblose Lösung des Anions unter Braunfärbung.

2,07 (S, 6 H); 2,23 (S, 3 H); 2,32 (Verunreinigung); 3,29 - 3,35 (Lösungsmittel); 5,80 (S, 4 H); 6,81 (S, 2 H).

NMR-Spektrum (CD_3OD):



5. Darstellung von Azulen (58) [37]

Bei der Darstellung des Azulengrundkörpers (58) wurde, ausgehend von dem "König'schen Salz" (65), im wesentlichen nach der Vorschrift von K. Hafner [37] verfahren. Die dort angegebenen Ausbeuten waren nicht in allen Fällen reproduzierbar. Da zudem bei der Durchführung in einigen Punkten von der Originalvorschrift abgewichen wurde, sei der Gang der Darstellung im Hinblick auf die Änderungen kurz skizziert.

5.1. "König'sches Salz" (65) [70]

Die Umsetzung von Bromcyan mit Pyridin und N-Methylanilin in etherischer Lösung im stöchiometrischen Molverhältnis 1:1:2 *) ergibt (65) als purpurfarbene feine Nadeln (aus Methanol-Ether).
Ausbeute: 83% d.Th. Lit.-Ausbeute [37]: 90-95% d.Th.
Fp: 139° C Lit.-Fp [70]: 139° C

*) W. König [70] setzte die Komponenten im Molverhältnis 1:1:1, d.h. N-Methylanilin im halbmolaren Unterschuß ein.

5.2. 1-[N-Methylanilino]-pentadien-(1,3)-al(5) (56) [37]

Durch alkalische Hydrolyse des Polymethinium-Salzes (65). Der sogenannte "Zincke-Aldehyd" (56) kristallisiert aus Cyclohexan in gelben Nadeln.
Ausbeute: 71% d.Th. Lit.-Ausbeute: 80% d.Th.
Fp: 78° C Lit.-Fp: 78° C

5.3. 1'-[1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-yliden-(5)]-cyclopentadien-(2',4') (57) [37]

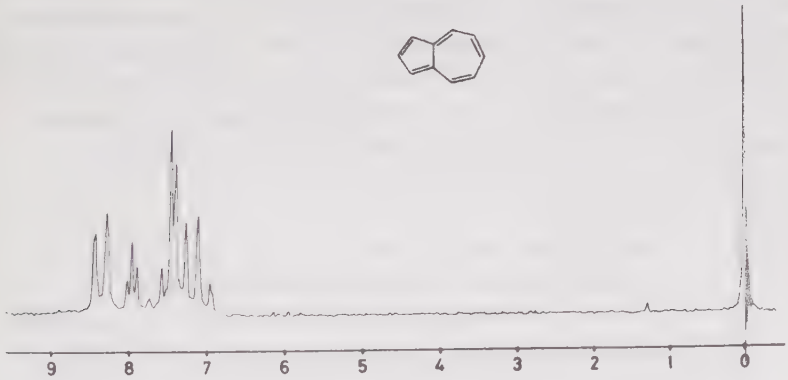
Durch Kondensation von (56) mit frisch destilliertem Cyclopentadien [123] in Ethanol in Gegenwart von Natriumethylat. Das Fulven (57) fällt als dunkelroter Kristallbrei an, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und getrocknet wird.
Roh-Ausbeute: 90% d.Th. Lit.-Ausbeute: 92% d.Th.
Fp: 110-111° C Lit.-Fp: 112-112,5° C
Durch Umkristallisation aus Petrolether auf dem Wasserbad läßt der Fp sich zwar noch um 1° C steigern, dafür muß jedoch eine erheblich reduzierte Ausbeute (59% d.Th.) in Kauf genommen werden, da Teile des labilen Produkts sich durch Verharzung entziehen.

5.4. Azulen (58)

Abweichend von K. Hafner [37], der als Reaktionsmedium das feste Benzidin verwendete, wurde die Cyclisierung von (57) in dem flüssigen, hochsiedenden Triethanolamin [47] durchgeführt, das eine wesentlich problemlosere Handhabung der Reaktion gewährleistet.
14,0 g (59,5 mmol) (57) werden mit 200 ml Triethanolamin zu einer roten, feinverteilen Suspension verrührt und innerhalb 90 min. über einen Tropftrichter in eine Wasserdampfdestillationsapparatur eingetropft, in der 150 ml vorgelegtes, auf 200° C vorgeheiztes Triethanolamin mit Magnetkern gerührt

werden. Gleichzeitig wird aus einer Dampfkanne mit verschlossenem Druckausgleich Wassersattdampf in die Reaktionslösung eingeleitet, und die Reaktionstemperatur durch Heizen auf 200-220° C gehalten, während sich die Wasserdampftemperatur bei 135-150° C einpendelt. Schon nach den ersten Tropfen färbt sich das Destillat blau. Nach Ende der Zugabe von (57) wird die Wasserdampfdestillation noch kurze Zeit aufrechterhalten bis nur noch farbloses Destillat übergeht. Das in der Vorlage befindliche Rohazulen wird abfiltriert und einer erneuten Wasserdampfdestillation bei 100° C unterworfen. Nach Filtration und Trocknen bei Normaldruck über $CaCl_2$ ergibt die Sublimation bei 50° C /20 Torr tiefblau glänzende, kompakte schuppenförmige Kristalle.
Ausbeute: 4,4 g (58% d.Th.) Lit.-Ausbeute: 71% d.Th.
Fp: 99-99,5° C Lit.-Fp: 99° C

NMR-Spektrum ($CDCl_3$):



6,90 - 8.43 M

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 117,9 (C_1, C_3); 112,6 (C_5, C_7); 136,5 (C_4, C_8); 136,8 (C_2); 137,0 (C_6); 140,0 (C_9, C_{10}).

6. Darstellung von 1-Mesitylazulen (8)

6.1. Cycloheptenyl-bernsteinsäuremonoethylester (59) [64]

Entsteht durch Kondensation von Cycloheptanon mit Bernsteinsäurediethylester in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat als Kondensationsmittel. Unter gleichzeitiger Verseifung der primären Carbethoxygruppe fällt der rohe Halbester (59) als gelbes Öl an, das in der Kälte erstarrt und nicht weiter gereinigt wird.
Ausbeute: 87% d.Th. Lit.-Ausbeute: 87% d.Th.
Schmelzbereich: 48-64° C (Lit.: 48-62° C)

6.2. Bicyclo[5,3,0]decen-($\Delta^{1,7}$)-on-(8) (61) [64]

Durch Erhitzen des rohen Halbesters (59) in Acetanhydrid/Eisessig mit frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ bildet sich der bicyclische, ungesättigte Ketoester (60), der ohne Isolierung mit wässriger Salzsäure verseift und zum α,ß-ungesättigten bicyclischen Keton (61) decarboxyliert wird. Nach extraktiver Aufarbeitung fällt (61) als braunes Öl an (Rohausbeute 55% d.Th., Lit.: 34%) *), das ohne Umweg über das Semicarbazon durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt wird.
Ausbeute: 43% d.Th.
Kp: 76° C / 0.02 Torr Lit.-Kp: 136° C / 12 Torr
IR (reine Phase): 1640 cm^{-1} (c=c)
1690 cm^{-1} (c=0; α,ß-ungesättigt)

6.3. 8-Mesityl-bicyclo[5,3,0]decadien-($\Delta^{1,7;8,9}$) (62)

Zu 80 ml einer etherischen Suspension von ca. 0,44 mol Mes-Li, bereitet aus feinverteiltem Li-Metall und Brommesitylen (nach Abschnitt VI.4.1.), werden in Inertgasatmosphäre unter Eiskühlung und Rühren 33,0 g (0,22 mol) des Ketons (61) in 25 ml absol. Ether innerhalb 2 Std. zugetropft. Das Reaktions-

*) Der vergleichsweise geringe Lit.-Wert ist auf einen kleineren Ansatz - 1 g (59) - zurückführbar, während hier 50 g eingesetzt wurden.

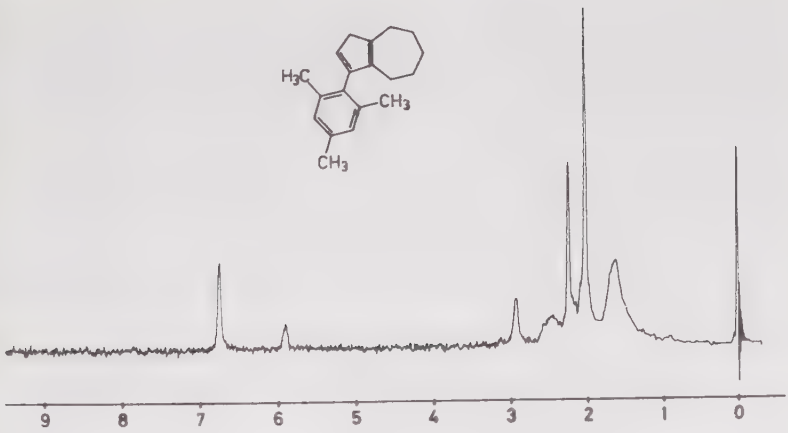
gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und anderntags 1 Std rückflußgekocht. Nach Hydrolyse mit 300 g zerstoßenem Eis, Neutralisation mit halkonz. KCl, und üblicher extraktiver Aufarbeitung mit Ether erhält man ein braun-oranges Öl. Die fraktionierte Destillation im Vakuum ergibt neben Mesitylen, Brommesitylen und Keton (61) 1,6 g der dehydratisierten Additionsverbindung (62) in Form eines hochviskosen gelblichen Öls. Weitere 0,6 g Produkt lassen sich aus dem nicht mehr destillierbaren Destillationssumpf durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether 40-70°) isolieren.

Ausbeute: 2,2 g (4,0% d.Th.)

Kp: 122° C / 0,07 Torr

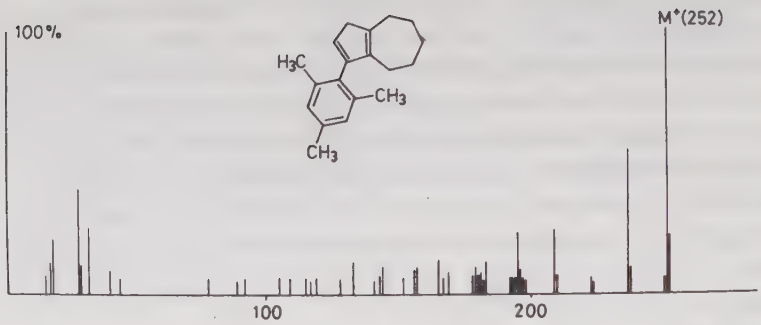
R_f: 0.27 (SiO_2; n-Hexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):



1,23 - 2,63 (10 H; 7-Ring-Prot.); 2,02 (S, 6 H); 2,24 (S, 3 H); 2,93 ("S", 2 H); 5,90 ("S", 1 H); 6,73 (S, 2 H)

Massenspektrum:



6.4. 1-Mesitylazulen (8)

In einem kleinen Kölbchen mit Steigrohr werden 1,3 g (5,15 mmol) (62) mit 500 mg Schwefelblüte intensiv vermengt und unter Rühren 7 min. lang auf 220-235° C erhitzt. Unter heftiger H_2S-Entwicklung verändert sich das gelbe Reaktionsgemisch zu einem schwarzen Feststoff, der nach Abkühlen pulverisiert und mit Petrolether-Benzol gründlich extrahiert wird. Die säulenchromatographische Reinigung des eingeengten Extraktes (Al_2O_3 Aktivitätsstufe II, Petrolether 40-70°) ergibt 140 mg (11% d.Th.) Rohazulen (8) als blaues viskoses Öl.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohazulen in n-Hexan aufgenommen und mit 85%-iger Phosphorsäure wiederholt extrahiert. Aus den gelben Phosphorsäurephasen fällt bei Verdünnung mit Wasser das Azulen wieder aus, das in Ether aufgenommen, neutralgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet wird. Die zweite säulenchromatographische Trennung über eine kurze, kleine Säule *) (Al_2O_3, n-Hexan) ergibt nunmehr 60 mg

*) Dazu wurde eine Pasteurpipette am unteren Ende mit einem Watteknäuel leicht abgedichtet und dieses unter n-Hexan mit Al_2O_3 bis zu ca. 6 cm Füllhöhe überschichtet.

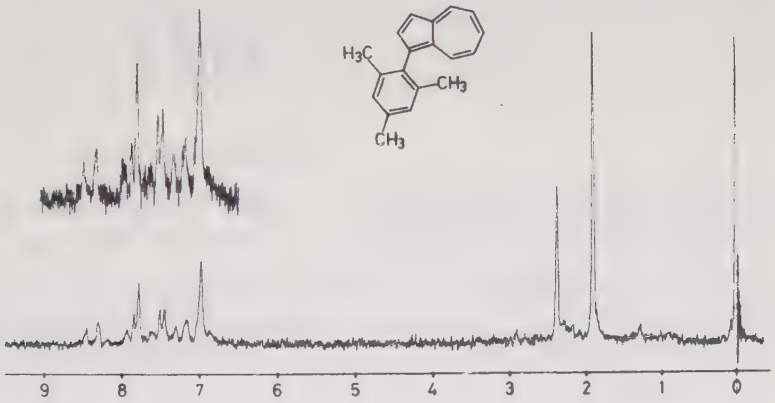
reinblaues 1-Mesitylazulen (8), das nach Tagen im Gefrierschrank zur Kristallisation kommt.

Ausbeute: 4,7% d.Th.

Fp: 112-113° C

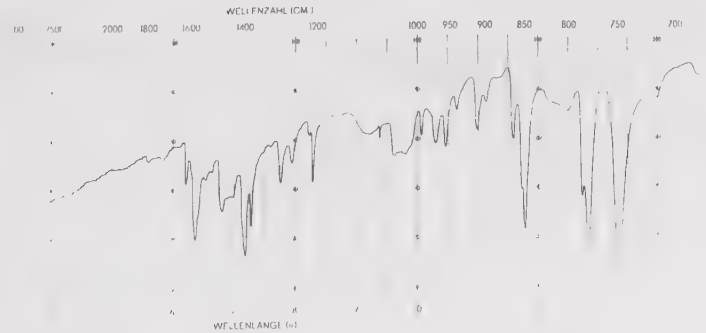
R_f: 0,39 (Al_2O_3; n-Hexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):

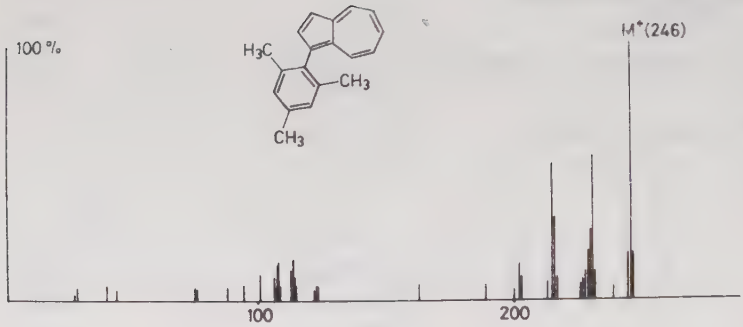


1,89 (S, 6 H); 2,35 (S, 3 H); 6,95 (S, 2 H); 7,00 - 8,45 (M, 7 H)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 719 (50), 683 (55), 650 (165), 620 (155), 593 (200), 573 (155), 549 (120), 533 (85) nm (ε)

Analog zum 1-Phenylazulen [50] zeigt das 1-Mesitylazulen eine starke Zersetzungstendenz: bei längerem Stehen vergrünt das Produkt, besonders rasch an der Luft. Bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen ist ebenfalls stets ein gelbbrauner (Al_2O_3) bezw. gelbgrüner (SiO_2) Startfleck selbst bei reinen Proben zu beobachten, der nur auf spontane Zersetzung des adsorbierten Azulens zurückführbar ist.

7. Darstellung von 2-Mesitylazulen (9)

7.1. 1'-[1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-yliden-(5)]-3'-mesitylcyclopentadien-(2',4') (63) *)

2,0 g (10,9 mmol) frisch dargestelltes Mesitylcyclopentadien (7) (Kap. VI.4.1.) werden zusammen mit 2,02 g (10,9 mmol) Zincke-Aldehyd (56) (Kap. VI.5.2.) in 20 ml absol. Ethanol gelöst und unter N_2-Atmosphäre und Eiskühlung, analog den Bedingungen von K. Hafner [37], einer Auflösung von

*) Die Position der Mesitylgruppe wird in 3'-Stellung angenommen; die Gegenwart eines 2'-mesitylsubstituierten Isomeren ist jedoch nicht auszuschließen.

0,25 g (10,9 mmol) Natrium in 10 ml absol. Ethanol zugetropft. Die eingesetzte braungelbe Lösung erfährt dabei eine Farbänderung nach dunkelrot unter allmählicher Abscheidung eines dunkelroten Öls. Nach weiterem 4-stündigem Rühren bei 0° C wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Abscheidung mit wenig kaltem Wasser versetzt, und die nun überstehende Lösung unter N_2 abdekantiert. Das Fulven (63) bleibt als zähflüssiges dunkelrotes Öl zurück, das keine Neigung zur Kristallisation erkennen läßt und aufgrund seiner zu erwartenden Labilität nicht weiter gereinigt wird.
R_f: 0,81 (SiO_2, Benzol)
MS: m/e = 353 (M^+)

7.2. 2-Mesitylazulen (9)

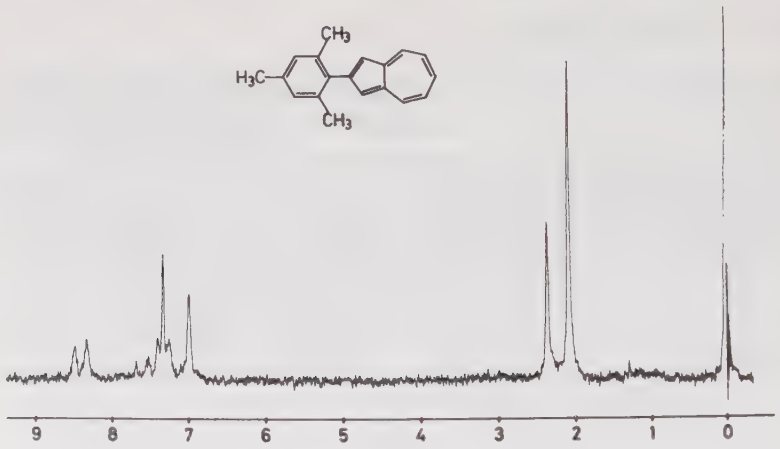
Das rohe Fulven (63) wird in 300 ml Triethanolamin aufgenommen und unter Rühren in einer zur Wasserdampfdestillation vorbereiteten Apparatur erwärmt. Nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von 250° C wird nun unter weiterem Heizen Wassersattdampf in die Reaktionslösung eingeleitet (vgl. Kap. VI.5.4.). Die Reaktionstemperatur sinkt dabei auf 200-220° C ab, während blaugrünes Wasserdampfdestillat in dem Temperaturbereich 135-150° C übergeht. Die Destillation wird nach 3 Std abgebrochen, und das Wasserdampfdestillat mit Petrolether 30-50° extrahiert. Die vereinigten Petroletherphasen werden mit H_2O, verd. HCl, und anschließend mit H_2O wieder neutralgewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein smaragdgrünes Öl, das durch chromatographische Adsorption seiner Petroletherlösung an einer Aluminiumoxidsäule (Aktivität I-II) aufgetrennt wird. Es bilden sich verwaschene Zonen aus, die in der Reihenfolge der Elution gelb (a), smaragdgrün (b), blauviolett (c) in getrennten Fraktionen aufgefangen werden.
Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt Fraktion (c) 440 mg (16%) violettstichig blaues Rohazulen (9), das zur

Feinreinigung erneut an aktiviertem Al_2O_3 (3 Std bei 130° C getrocknet) mit Petrolether 40-70° (über Na destilliert) chromatographiert wird. Neben einem geringen Vorlauf eines zweiten, blauen Azulens erhält man nunmehr 280 mg reines 2-Mesitylazulen (9) in Form eines blauvioletten hochviskosen Öls, das weder aus den gängigen Lösungsmitteln, noch durch "Sublimation" im Vakuum zur Kristallisation bewegt werden kann.

Ausbeute (9): 10% d.Th. (bezogen auf (7))

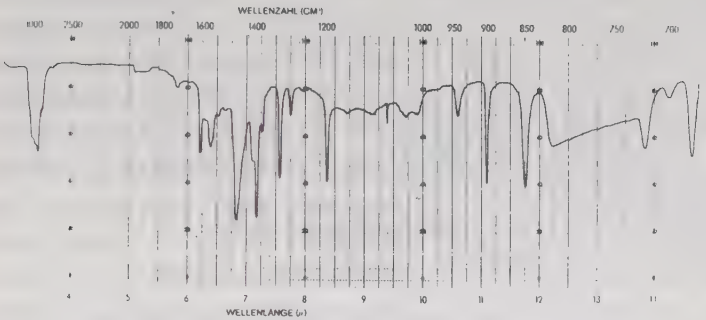
R_f: 0,41 (Al_2O_3, n-Hexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):

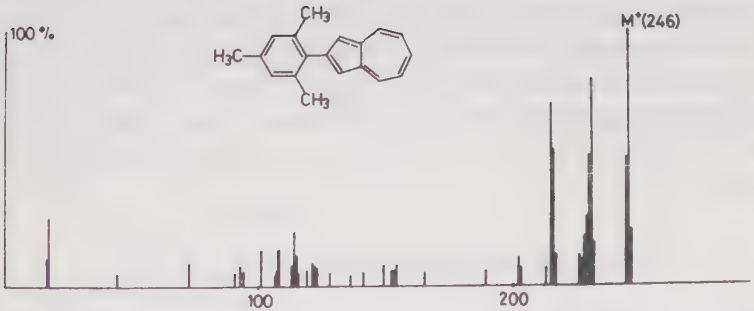


2,07 (S, 6 H); 2,35 (S, 3 H); 6,97 (S, 2 H); 6,87 - 8,48 (M, 7 H)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 673 (50), 614 (160), 567 (190), 537 (125) nm (ε)

Der blaue Vorlauf der zweiten und die smaragdgrüne Fraktion (b) der ersten säulenchromatographischen Trennung zeigen im Dünnschichtchromatogramm gemeinsam ein weiteres, reinblaues Azulen an, das jedoch stets von einer gelben Substanz gleichen R_f-Wertes begleitet ist. Die Proben werden daher vereinigt und durch gründliche Extraktion ihrer n-Hexan-

lösung mit 85%-iger Phosphorsäure in üblicher Weise vorgereinigt. Die anschließende Feinreinigung durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 Aktivitätsstufe I, n-Hexan) ergibt 80 mg reinblaues, zähes Öl, das zwar nicht kristallin erhalten werden kann, aber in allen sonstigen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften identisch ist mit dem durch Dehydrierung dargestellten 1-Mesitylazulen (8) (Abschnitt VI.6.4.).
Ausbeute (8): 3% d.Th. (bezogen auf (7))
R_f: 0,39 (Al_2O_3, n-Hexan)

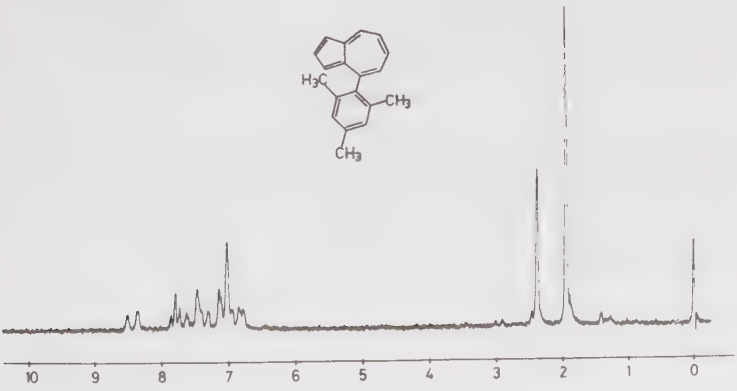
Die R_f-Werte der beiden isomeren Mesitylazulene von 0,41 (9) und 0,39 (8) stehen im offensichtlichen Widerspruch zu dem Elutionsverhalten bei der Säulenchromatographie, wo das 1-Mesitylazulen (8) dem 2-Mesitylazulen (9) vorausläuft. Der Unterschied erklärt sich dadurch, daß die R_f-Werte auf nichtaktivierten Al_2O_3-Fertigplatten bestimmt wurden, während die säulenchromatographische Trennung an Al_2O_3 der Aktivität I erfolgte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Pl.A. Plattner et al. [50], nach denen sich das 1-Phenylazulen im Gemisch mit 2-Phenylazulen bei Verwendung von Al_2O_3 der Aktivität I im Vorlauf abtrennen läßt.

8. Darstellung von 4-Mesitylazulen (10)

Analog der Methode von K. Hafner et al. [69,72] wird in eine unter N_2-Atmosphäre vorgelegte Lösung aus 1,63 g (12,7 mmol) Azulen (58) in 50 ml absol Ether unter Rühren bei 30° C eine 1,75 molare etherische Mes-Li-Suspension sehr langsam eingetropft. Das Ende der Zugabe ist nach 45 min erreicht, wenn das blaue Reaktionsgemisch sich entfärbt, und 13 ml der Mes-Li-Suspension (22,7 mmol) zugetropft sind. Die nunmehr weiße Suspension des Li-Addukts wird auf -80° C abgekühlt und unter heftigem Rühren durch langsame Zugabe von 10 ml Methanol hydrolysiert. Nach beendeter Hydrolyse werden

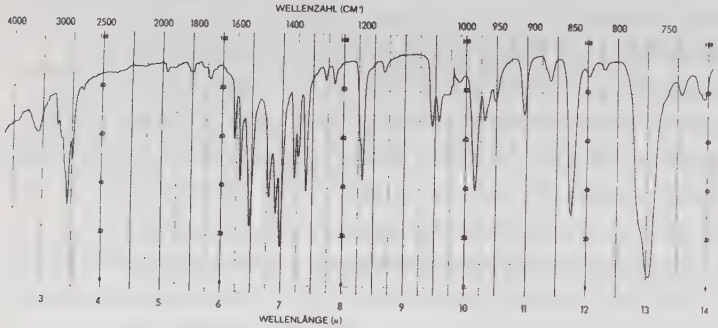
bei gleicher Temperatur und unter Aufrechterhaltung der Stickstoffatmosphäre 3,2 g (13,0 mmol) Chloranil in 75 ml wasserfreiem Benzol zugetropft. Dabei wird eine stärkere Wärmetönung beobachtet, die das Reaktionsgemisch bei allmählichem Entfernen des Kältebades innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Vervollständigung der Dehydrierung wird noch 4 Std bei 50° C rückflußgekocht. Die so erhaltene Reaktionslösung wird ohne weitere Reinigung durch eine kurze, dicke Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe I, Füllhöhe 15 cm) filtriert, und die vorauslaufende blaue Azulenzone mit Petrolether 30-50° eluiert.
(Salze, Tetrachlorhydrochinon und Chloranil verbleiben im oberen Teil der Säule, während die Hauptmenge des Mesitylens und Brommesitylens im farblosen Vorlauf erscheinen)
Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 3,15 g eines tiefblauen Öls mit geringem Mesitylengehalt, aus dem nach einiger Zeit tiefblaue lange Nadeln auskristallisieren. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol-Wasser und Petrolether 30-40° ergibt 2,4 g schmelzpunktkonstantes 4-Mesitylazulen (10) in Form tiefblauer Kristallnadeln.
Ausbeute: 77,4% d.Th.
Fp: 65,5 - 66° C
R_f: 0,39 (Al_2O_3, n-Hexan)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

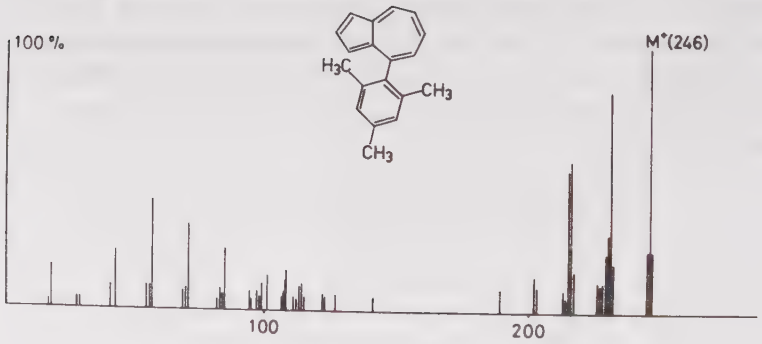


1,94 (S, 6 H); 2,39 (S, 3 H); 7,03 (S, 2 H); 6,75 - 8,60 (M, 7 H)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 690 (105), 652 (125), 626 (335), 597 (320), 575 (385), 553 (270), 533 (195), 513 (130) nm (ε)

$C_{19}H_{18}$ (246,4) Ber.: C 92,64 H 7,36
Gef.: C 92,24 H 7,68

Mes-Li-Suspension:
Die Darstellung erfolgt aus 0,5 mol Br-Mes und 1,0 mol Li in 350 ml absol. Ether nach Kap. VI.4.1.. Die Suspension wird in einen Schlenk-Kolben überführt und kann unter Reinst-Stickstoff mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung gelagert werden. Zur Gehaltsbestimmung werden 2 ml der Mes-Li-Suspension unter Rühren entnommen, in 50 ml Wasser gegeben und mit 0,1 n HCl potentiometrisch gegen pH 7 titriert. Da hierbei alle alkalischen Bestandteile erfaßt werden, stellt die so ermittelte Mes-Li-Konzentration einen Maximalwert dar.

9. Darstellung von 5-Mesitylazulen (11)

9.1. Adipinsäurediethylester (69) [124]

Durch azeotrope Veresterung von Adipinsäure (68) mit Ethanol in Gegenwart von konz. H_2SO_4 und unter Verwendung von Benzol als Schlepper anstelle von CCl_4.
Ausbeute: 93% d.Th. Lit.-Ausbeute: 90% d.Th.
Kp: 123° C / 11 Torr Lit.-Kp: 138° C / 20 Torr

9.2. Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester (70) [125]

Durch Dieckmann-Cyclisierung von (69) mit feinverteiltem Natrium in Toluol.
Ausbeute: 71% d.Th. Lit.-Ausbeute: 75% d.Th.
Kp: 108° C / 18 Torr Lit.-Kp: 103° C / 13 Torr

9.3. 4-Brombuttersäureethylester (72) [126]

Aus γ-Butyrolacton (71) mit HBr-Gas in Gegenwart von Ethanol.
Ausbeute: 75% d.Th. Lit.-Ausbeute: 73-84% d.Th.
Kp: 76° C / 12 Torr Lit.-Kp: 97-99° C / 25 Torr

9.4. 2-Carbethoxy-2-(γ-carbethoxypropyl)-cyclopentanon (73) [127]

Durch Alkylierung des Kaliumsalzes des ß-Ketoesters (70) - aus (70) mit K in Toluol - mit 4-Brombuttersäureethylester (72).
Ausbeute: 70% d.Th. Lit.-Ausbeute: 79% d.Th.
Kp: 145° C / 0,4 Torr Lit.-Kp: 140-145° C / 0,4 Torr

9.5. γ-(2-Oxocyclopentyl)-buttersäure (74) [127]

Durch Verseifung von (73) mit konz. HCl unter gleichzeitiger Decarboxylierung der dabei entstehenden ß-Keto-Carboxylgruppe zu (74).
Ausbeute: 58% d.Th. Lit.-Ausbeute: 53% d.Th.
Kp: 125-128° C / 0,02 Torr Lit.-Kp: 153-156° C / 0,2 Torr

9.6. γ-(2-Oxocyclopentyl)-buttersäureethylester (75) [68]

Aus (74) mit Ethanol unter Zusatz von Benzol und katalytischen Mengen konz. HCl unter azeotropen Bedingungen.
Ausbeute: 78% d.Th. Lit.-Ausbeute: 89% d.Th.
Kp: 117° C / 0,15 Torr Lit.-Kp: 109° C / 0,03 Torr

9.7. 2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentyliden-cyanessigsäureethylester (76) [68]

Durch Knoevenagel-Kondensation von (75) mit Cynessigester unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers mit Benzol als Schlepper. Anstelle des Piperidinacetats [68] wird in Anlehnung an [128] eine Katalysatormischung aus Piperdin, Benzylamin und Eisessig verwendet.
Ausbeute: 81% d.Th. Lit.-Ausbeute: 66% d.Th.
Kp: 151-178° C / 0,02 Torr Lit.-Kp: 156° C / 0.04 Torr
Der große Siedebereich von (76) ist laut Gaschromatogramm weniger auf Verunreinigungen, als vielmehr auf isomeres Material zurückführbar, das zusätzlich zu dem in der Literatur [68] beschriebenen, offenbar isomerenfreien Produkt

entstanden sein dürfte. (76) wird daher ohne Trennung in die nachfolgende Hydrierung eingesetzt.

9.8. 2-(γ-Carbethoxypropyl)-cyclopentan-cyanessigsäure-ethylester (77)

Durch katalytische Hydrierung von (76) bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur. Abweichend von [51,68] wird anstelle von Platinoxid als Katalysator Palladium (5,12%) auf Aktivkohle eingesetzt *).

Ausbeute: 81% d.Th. Lit.-Ausbeute: 95% d.Th. [68], 81% d.Th. [51]

Kp: 128-158° C / 0,4 Torr Lit.-Kp. [68]: 162-163° C / 0,5 Torr

9.9. Cyclopentan-1-essigsäure-2-γ- buttersäure (78) [68]

Die Verseifung von (77) mit konz. HCl führt zum cis-trans-Isomerenpaar der Dicarbonsäure (78), die zur Reinigung wiederholt in verd. Salzsäure umkristallisiert wird.

Ausbeute: 47% d.Th. Lit.-Ausbeute: 52% d.Th.

Fp: 115,5 - 116,5° C Lit.-Fp: 137° C [68], 132° C [51]

NMR ($CDCl_3$): 0,90 - 2.70 (M, 16 H); 11,48 (S, 2 H)

9.10. Bicyclo[5.3.0]decanon-(3) (79) [51]

Durch Pyrolyse des Eisen-Barium-Salzes der Dicarbonsäure (78) in der von H. Pommer [49] beschriebenen Weise. (79) ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem campherartigem Geruch. Gaschromatographisch läßt sich nur 1 Peak mit einer stärker ausgeprägten Schulter feststellen, der den beiden cis- und trans-ringverknüpften Isomeren zuzuordnen ist.

*) Bei (77) ist cis-trans-Isomerie möglich. Platinoxid als Katalysator führt laut Bergmann und Ikan [68] zur cis-Form, während die Verwendung von Pd aufgrund der Ergebnisse analoger Verbindungen [129] die trans-Form erwarten lassen sollte. Wie Untersuchungen an späterer Stelle (VI.9.11.) zeigen, und wie es sich an dem großen Siedebereich abzeichnet, muß hier ein cis-trans-Isomerengemisch entstanden sein.

Ausbeute: 68% d.Th. Lit.-Ausbeute: 82% d.Th.
(74% d.Th. [68])
Kp: 99-104° C / 7 Torr Lit.-Kp: 123-124° C / 12 Torr [51]
74° C / 1 Torr [68]

9.11. 3-Mesityl-bicyclo[5.3.0]decen *) (81)

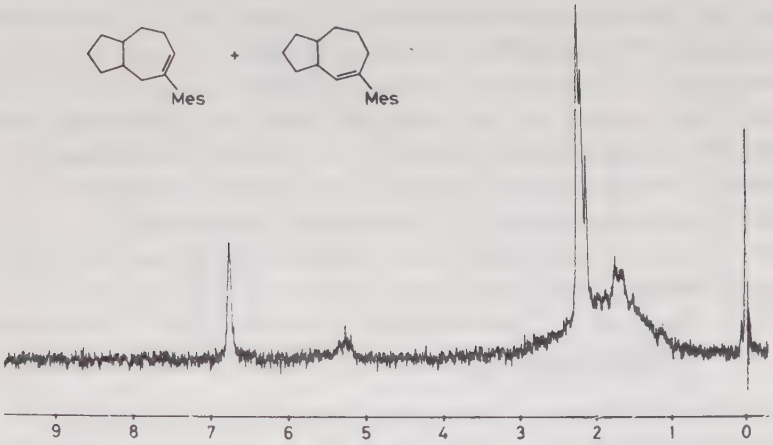
Zu 35 ml einer gerührten etherischen Suspension von ca. 56,4 mmol Mes-Li, bereitet aus entsprechenden Mengen feinverteiltem Li-Metall und Brommesitylen nach Kap. VI.4.1., werden unter Reinststickstoff 4,1 g (26,8 mmol) Keton (79) in 10 ml absol. Ether innerhalb 30 min bei 0° C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und anderntags 2 Std rückflußgekocht.
Zur Hydrolyse wird der Kolbeninhalt in 150 g zerstoßenes Eis eingerührt und mit verd. HCl neutralisiert. Die Isolierung durch Etherextraktion auf üblichem Wege ergibt das rohe 3-Mesityl-bicyclo[5.3.0]decanol-(3) (80) als gelbliche sirupöse Flüssigkeit.
Zur Dehydriatisierung wird (80) ohne weitere Reinigung mit 8 g wasserfreier Oxalsäure in 130 ml Toluol 5 Std rückflußgekocht, und das Reaktionswasser azeotrop entfernt. Die Toluolphase wird wiederholt mit 10%-iger NaOH, und anschließend mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols im Vak. verbleiben 7,1 g eines bräunlichen Öls.
Der größeren Verluste wegen wird von einer Destillation des voraussichtlich höher siedenden Gemisches aus Mesitylen, Brommesitylen, Keton (79) und Produkt (81) (Gaschromatogramm) abgesehen, und stattdessen eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit n-Hexan als Laufmittel bevorzugt. Neben einem Vorlauf aus Mesitylen und Brommesitylen können auf diese Weise 2,4 g Isomerengemisch des 3-Mesityl-bicyclo[5.3.0]decens (81) als leicht gelbstichige Flüssigkeit isoliert werden.

*) Die Lage der Doppelbindung ist nicht definiert.

Ausbeute: 35% d.Th.

R_f: 0,35 (SiO_2, n-Hexan)
0,58 (Al_2O_3, n-Hexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):



1,0 - 3,0 (M, 23 H); 5,15 - 5,40 (M, 1 H); 6,75 (S, 2 H)

GC-MS: 4 isomere Produkte (81) mit m/e = 254 (M^+) und nahezu identischem Fragmentierungsmuster

Gaschromatographische Untersuchung der Isomeren (77) bis (81):
Die Gaschromatogramme wurden im Temperaturbereich 180 - 220° C gefahren, zuweilen als Temperaturprogramme mit Heizraten zwischen 5 und 20°/min. Beim Keton (79), auf der Carbinolstufe (89) und beim Olefin(81) ergibt sich jeweils ein Doppelpeak, der sich je nach Auflösung als Hauptpeak mit Nebenmaximum darstellt. Das Verhältnis der beiden Peaks ist in allen drei Fällen konstant und wird näherungsweise zu 9:1 bestimmt. Zieht man die Ergebnisse von Bergmann und Ikan [129] in Betracht, nach denen die Hydrierung mit Pd-

Aktivkohle in ähnlich gelagertem Falle ausschließlich trans-Produkt ergibt, so ist in der Reihe der hier vorliegenden Verbindungen (77) bis (81) eine cis-trans-Zuordnung von 1:9 wahrscheinlich.
Bei (81) erhöht sich die Zahl der Isomeren aufgrund der Doppelbindungsisomerie auf 4. Eine Auftrennung ist nur auf der Glaskapillarsäure möglich. (20 m, Se 52; Temperaturprogramm 100 ⟶ 220° C, Heizrate 5°/min).
In diesem Chromatogramm spalten sich der cis- und trans-Peak noch weiter auf in jeweils 2 nicht vollaufgelöste Peaks mit der geschätzten Intensität 3:1, die den jeweiligen Doppelbindungsisomeren 3-Mesityl-bicyclo[5.3.0]decen-(2) und 3-Mesityl-bicyclo[5.3.0]decen-(3) entsprechen.
Eine genauere Zuordnung dieses Verhältnisses ist nach den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich.

9.12. 5-Mesitylazulen (11)

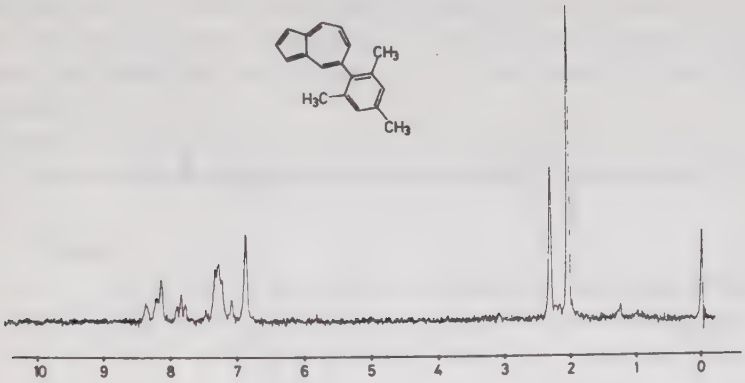
In einem Kölbchen mit Steigrohr werden 2,0 g (7,9 mmol) Olefin (81) mit 1,0 g (31,3 mmol) Schwefelblüte innig vermengt und unter Rühren auf 220-230° C erhitzt. Die Reaktion wird nach 25 min trotz der noch andauernden H_2S-Entwicklung abgebrochen. Nach dem Erkalten wird das nunmehr feste Reaktionsprodukt zerkleinert und mit n-Hexan erschöpfend extrahiert, und das eingeengte Extrakt an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I mit n-Hexan chromatographiert. Nach einem gelblichen Vorlauf, der undehydrierte Ausgangsverbindung (81) enthält, und einer geringen Zwischenfraktion werden 200 mg blaues Rohazulen eluiert. Der Vorlauf wird einrotiert und einer zweiten Dehydrierung unterworfen. Auf diese Weise lassen sich weitere 40 mg Rohazulen (11) isolieren. Die beiden Azulenfraktionen werden vereinigt und durch erneute Säulenchromatographie (Al_2O_3, Aktivitätsstufe I, n-Hexan) feingereinigt. Man erhält so 140 mg 5-Mesitylazulen (11) als reinblaues Öl, das erst nach Wochen im Gefrierschrank zur Kristallisation kommt.

Ausbeute: 6,2% d.Th.

Fp: 50-51° C

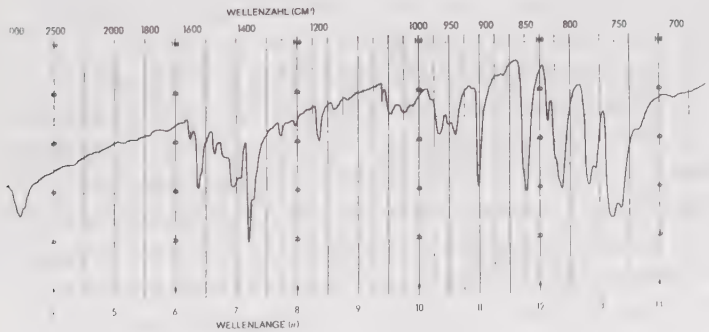
R_f: 0,37 (Al_2O_3, n-Hexan)

NMR-Spektrum (CCl_4):

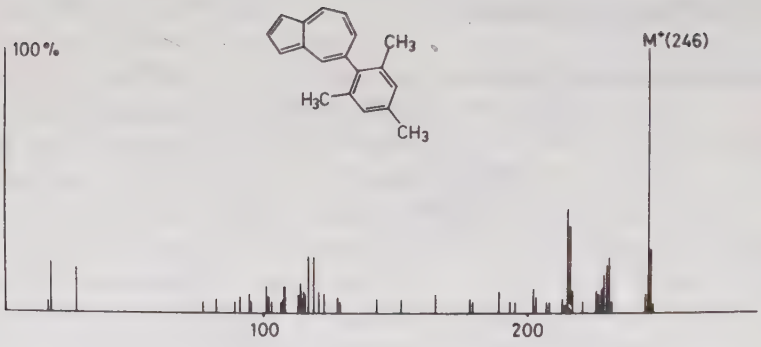


2,05 (S, 6 H); 2,32 (S, 3 H); 6,89 (S, 2 H); 7,10 - 8,40 (M, 7 H)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 705 (95), 667 (105), 637 (280), 606 (245), 583 (280), 559 (190), 543 (140), 521 (90) nm (ε)

10. Darstellung von 6-Mesitylazulen (12)

10.1. 4-Mesitylpyridin (82) [75]

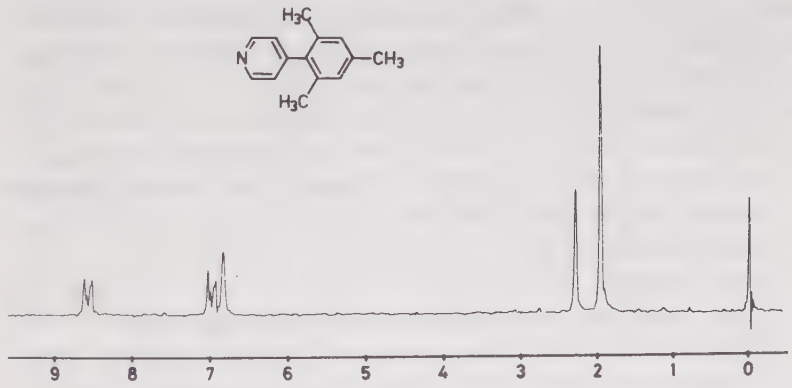
Zu einer Lösung aus 25 g (0,26 mol) 4-Aminopyridin in 1 l Mesitylen werden unter Rühren bei 70° C 45 g (0,38 mol) Amylnitrit innerhalb 2 Std zugetropft. Es beginnt eine mäßige Stickstoffentwicklung unter allmählicher Dunkelfärbung der Lösung. Am Ende der Zugabe wird der Kolbeninhalt auf 120 - 130° C hochgeheizt, bis die nun heftigere Reaktion abgeklungen ist (1 Std). Nach weiterem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur scheidet sich aus der dunklen Reaktionslösung eine schwarze zähflüssige Masse ab. Die überstehende, produkthaltige Mesitylenlösung wird vollständig abdekantiert, im Vakuum von den flüchtigen Anteilen befreit, und der braunrote ölige Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach wiederholtem Waschen mit verd. NaOH und anschließend

mit Wasser wird mit 10%-iger HCl gründlich extrahiert. Durch Alkalisieren der wässrig-salzsauren Phasen wird (82) wieder in Freiheit gesetzt und durch Extraktion mit Ether auf übliche Weise isoliert. Man erhält ein dunkelrotes Öl, aus dem nahezu weiße Kristalle sich abscheiden. Zur Reinigung wird das gesamte Rohprodukt über eine kurze, dicke Säule (SiO_2, Benzol) chromatographiert. Nach ersten uneinheitlichen Fraktionen werden 13,4 g 4-Mesitylpyridin eluiert, das aus wenig Methanol-Wasser in blumig weißen Kristallen anfällt.

Ausbeute: 11,3 g (22% d.Th.) Lit.-Ausbeute: 17% d.Th.

Fp: 77,5 - 78° C Lit.-Fp: 78° C

NMR-Spektrum (CCl_4):



1,97 (S, 6 H); 2,30 (S, 3 H); 6,83 (S, 2 H); 6,93 - 8,62 (AA'XX'-System, 4 H)

MS: m/e = 197 (M^+)

10.2. 3-Mesityl-5-[N-methyl-anilino]-pentadien-(2,4)-yliden-phenylmethylimmonium-bromid (83)

Einer vorgelegten Lösung aus 11,2 g (56,8 mmol) 4-Mesitylpyridin (82) und 12,4 g (0,116 mol) frisch destilliertem N-Methylanilin in 100 ml trockenem Ether werden unter Rühren 6,1 g (57,6 mmol) Bromcyan in 100 ml trockenem Ether zugetropft. Dabei nimmt die Reaktionslösung eine rote Farbe an, und nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelrotes zähflüssiges Öl ab. Nach Stehen über Nacht wird die überstehende hellrote Etherlösung abdekantiert und das zurückbleibende Öl zur Reinigung mit der eben notwendigen Menge Methanol in Lösung gebracht und durch Zugabe von Ether erneut ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vak. erhält man eine dunkelrote halbkristalline Masse mit grünmetallischem Oberflächenglanz , die durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Methanol und Methanol-Wasser in 2 Substanzen aufgetrennt werden kann:

a.) 5,2 g farblose, wasserlösliche Kristalle mit Fp 240° C. Es handelt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um 4-Mesitylpyridin-hydrobromid. Aus der alkalischen wässrigen Lösung können durch Extraktion 3,5 g (31%) reines 4-Mesitylpyridin (82) regeneriert werden.

b.) Immoniumsalz (83):
(83) fällt bei der Umkristallisation jeweils als dunkelrotes Öl an, das erst beim Trocknen im Vak. kristallisiert. Zur besseren Charakterisierung wird eine Probe als Perchlorat umgefällt: 100 mg (83) werden in warmem Methanol-Wasser gelöst und mit einer halbgesättigten wässrig-methanolischen Lösung von 200 mg $NaClO_4$ versetzt. Nach kurzer Zeit fallen orangerote Kristalle, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Ausbeute (83): 15,3 g (57% d.Th.)

Fp: Bromid: 128° C (ab 99° C Sintern)
Perchlorat: 179 - 180° C

(83) stellt sich im NMR-Spektrum (CD_3OD) nicht einheitlich dar. Das Präparat wird ohne weitere Reinigung und ohne Analyse in die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

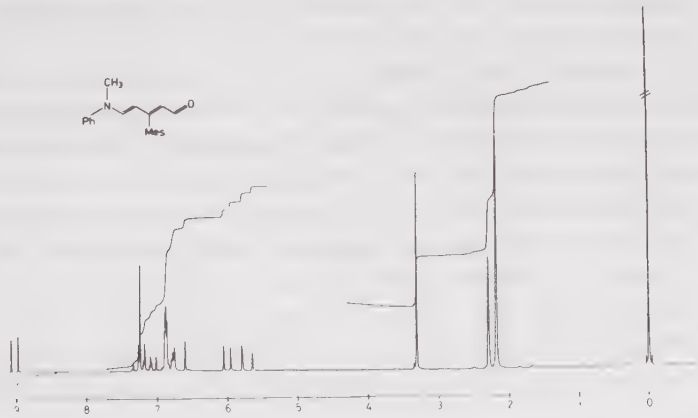
10.3. 3-Mesityl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (84)

In Analogie zur Vorschrift für den unsubstituierten Zincke-Aldehyd [37] werden 10,0 g (21,0 mmol) des Immoniumsalzes (83) in 20 ml Methanol unter intensivem Rühren mit einer 20%-igen Lösung von 1,7 g (42,5 mmol) NaOH in Wasser versetzt. Nach 30 min wird mit Wasser verdünnt und durch Extraktion mit Ether in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Ethers und weitgehendem Abdestillieren des mitentstandenen, hochsiedenden N-Methylanilins im Hochvakuum verbleibt eine rotbraune Kristallmasse, die mit heißem Petrolether 60-90° unter Zusatz von wenig Benzol extrahiert wird. Die Umkristallisation der eingeengten Auszüge aus Benzol/Petrolether 60-90° (1:2) ergibt (84) als bernsteinfarbene, kompakte Kristalle.

Ausbeute: 2,4 g (37% d.Th.)

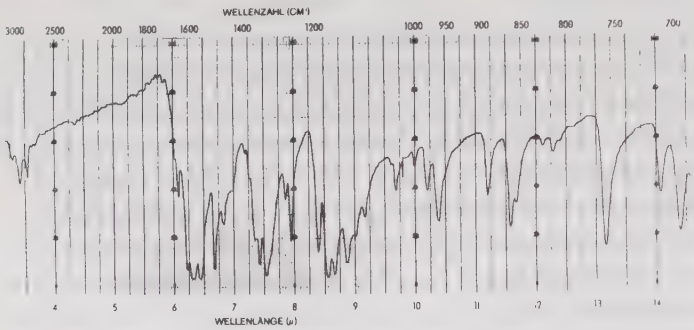
Fp: 165 -166° C

NMR-Spektrum ($CDCl_3$):



2,19 (S, 6 H); 2,30 (S, 3 H); 3,32 (S, 3 H, N-C$\underline{H}_3$);
5,74 (D, $\underline{J}$=13.2 Hz, 1 H); 6,03 (D, $\underline{J}$=8.8 Hz, 1 H);
6,69 (D, $\underline{J}$=13.2 Hz, 1 H); 6,78 - 7,36 (M, 7 H, Aromaten-H);
9,04 (D, $\underline{J}$=8.5 Hz, 1 H)

IR-Spektrum:



MS (70 eV/200° C): m/e = 305 (10%, M^+), 199 (100%, 4-Mesityl-pyrylium-Kation)

10.4. 3-Mesityl-5-[N-methyl-anilino]-pentadien-(2.4)-yliden-cyclopentadien (85)

a) Durch Umsetzung des ω-N-Methyl-anilino-pentadienals (84) mit Cyclopentadien:

1,5 g (4,5 mmol) (84) werden zusammen mit 0,4 g (6,0 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien [123] in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst, und durch Zutropfen zu einer Auflösung von 0,14 g (6,1 mmol) Natrium in 3 ml wasserfreiem Ethanol in der unter VI.7.1. beschriebenen Weise kondensiert. Bei Lagerung des Reaktionsgemisches über Nacht unter Stickstoff bei 0° C scheiden sich wenige dunkelrote Kristalle des Fulvens (85) ab. Zur Vervollständigung der Fällung wird anderntags mit 20 ml Wasser verdünnt und 1 Std weiter auf 0° C gekühlt. Die ausgefallenen dunkelroten Kristalle werden

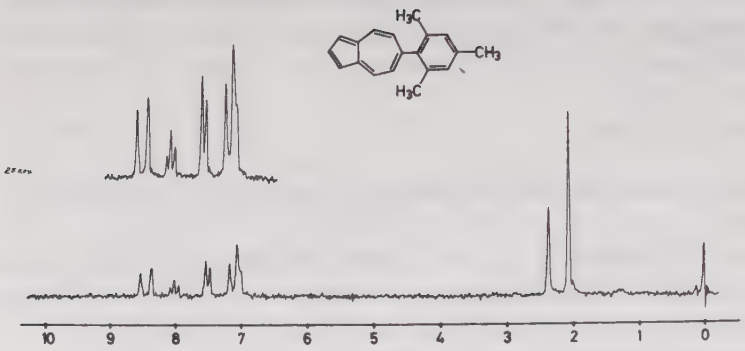
abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und im Vak. getrocknet. Wegen der voraussehbaren Zersetzungstendenz wird (85) ohne weitere Reinigung in roher Form weiterverarbeitet.
Rohausbeute: 0,93 g (54% d.Th.)
Fp: 144 - 145° C
MS: m/e = 353 (M^+)

b) Durch Umsetzung des Immoniumsalzes (83) mit Cyclopentadien:
Analog [37] werden 5,0 g (10,5 mmol) des Immoniumsalzes (83) in 15 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Natrium-Alkoholat-Lösung - aus 0.72 g (31,5 mmol) Na und 20 ml wasserfreiem Ethanol - versetzt. Nach 20 minütigem Rühren bei 50° C wird abgekühlt und eine Lösung aus 0,7 g (10,6 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien [123] in 10 ml wasserfreiem Ethanol bei Raumtemperatur zugetropft. Innerhalb 4 Std. fallen dunkelrote Kristalle des Fulvens (85) aus, die in oben beschriebener Weise isoliert werden.
Rohausbeute: 2,4 g (65% d.Th.)

10.5. 6-Mesitylazulen (12)

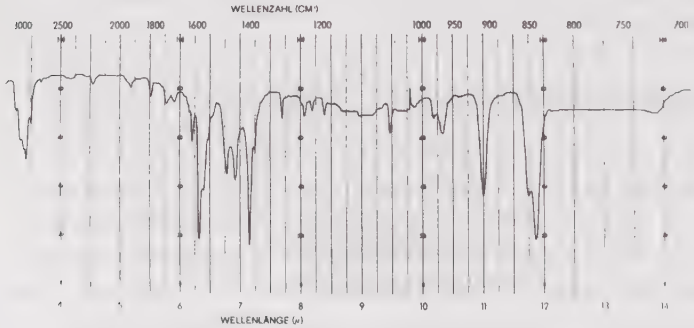
2,4 g (6,8 mmol) des Fulvens (85) werden in 180 ml Triethanolamin nach der in Abschnitt VI.7.2. beschriebenen Methode cyclisiert unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation des entstandenen Azulens. Nach der extraktiven Aufarbeitung des Wasserdampfdestillats erhält man 600 mg (36%) Rohazulen (12). Die Feinreinigung durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) mit n-Hexan ergibt reines 6-Mesitylazulen (12) als tiefblaues, hochviskoses Öl, das bei tiefen Temperaturen weder in Substanz, noch aus den gängigen Lösungsmitteln in kristalliner Form anfällt.
Ausbeute: 300 mg (18% d.Th.)
R_f: 0,40 (Al_2O_3, n-Hexan)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

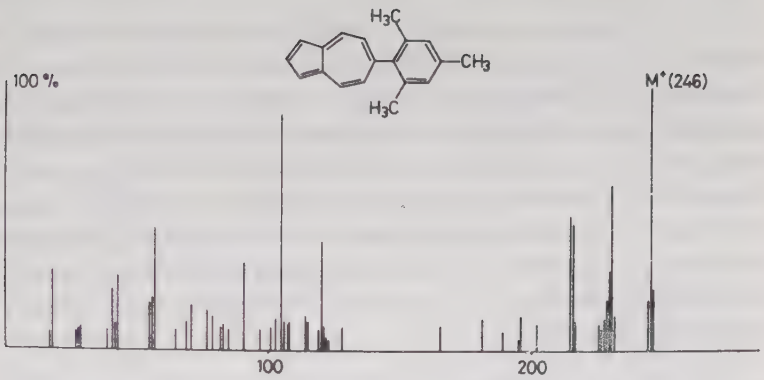


2,06 (S, 6 H); 2,36 (S, 3 H); 7,04 (S, 2 H); 7,07 (D, J=10Hz, 2 H, $H_{5,7}$); 7,17 (D, J= 4 Hz, 2 H, $H_{1,3}$); 7,99 (T, J= 4 Hz, 1 H, H_2); 8,44 (D, J=10 Hz, 2 H, $H_{4,8}$)

IR-Spektrum:



Massenspektrum:



Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 690 (50), 651 (60), 625 (155), 595 (160), 572 (185), 550 (140), 532 (110), 512 (80) nm (ε)

VII. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Ringstromanisotropieeffekte in den nichtbenzoiden Systemen des Cyclopropenylium-Kations, Cyclopentadienyl-Anions, des Bicyclus Azulen, sowie dessen korrespondierender Säure des Azulenium-Kations als Vertreter des Tropylium-Kations durch Einführung eines Mesitylsubstituenten als Ringstromsonde untersucht. Bezieht man diese mesitylsubstituierten nichtbenzoiden Systeme in die Reihe der bisher dargestellten mesitylsubstituierten benzoiden Aromaten [7-14] mit ein, so ergeben sich weitreichende Besonderheiten:

a. Der Interplanarwinkel zwischen Mesitylgruppe und zu sondierendem π-System, und damit der magnetisch wirksame Ort der o-Mesitylmethylprotonen, ist von der Ringgröße des π-Systems abhängig. Insbesondere erlauben die kleineren Ringe geringere Verdrillungswinkel, die verminderte Aufspaltungswerte $\Delta\delta$ zur Folge haben im Vergleich zu den stärker verdrillten mesitylsubstituierten 6-Ring-Systemen benzoider Aromaten.

b. Der Ionencharakter der Hückel-Aromaten Cyclopropenylium-Kation, Cyclopentadienyl-Anion und Tropylium-Kation.

Zur Bestimmung eines Ringstromanisotropieeffekts aus den experimentellen Aufspaltungswerten der hier dargestellten Modellverbindungen wurde eine Separation von ringstrombedingter und ladungsbedingter Aufspaltung in Ringstromterm $\Delta\delta_{RC}$ und Ladungsterm $\Delta\delta_{Lad}$ durchgeführt.

Die Bescheibung des Ringstromterms stützt sich auf experimentelle Ergebnisse in der Reihe der Methylbiphenyle, deren Aufspaltungswerte $\Delta\delta_{(o-p)}$ gegen die Interplanarwinkel ϕ der beiden Aromatenringe korreliert wurden. Für die resultierende graphische Beziehung $\Delta\delta'_{RC} = f(\phi)$ ist sowohl

eine Gerade, als auch eine besser korrelierende phasenverschobene sinus-Funktion diskutabel, wie sie sich auch aus den Ringstrommodellrechnungen ergibt.
Bei der Beschreibung des Ladungsterms $\Delta\delta_{Lad}$ wurde auf die Untersuchungen von G. Häfelinger et al. [12] an 4'-substituierten 2,4,6-Trimethylbiphenylen (92) (Verdrillungswinkel ca. 77,5°) und auf analoge Ergebnisse von H. Musso et al. [108] in der Reihe der 4'-substituierten 2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyle (93) (Verdrillungswinkel ca. 90°) zurückgegriffen. Nach Häfelinger et al. ist die ladungsbedingte Aufspaltungsänderung $\Delta(\Delta\delta)$ mit der ab initio- π - Ladungsdichte Δq des mit der Mesitylgruppe verknüpften 1'-C-Atoms linear korrelierbar. Eine analoge Regressionsrechnung für beide Reihen (92) und (93) mit identischen Substituenten X ergab statistisch hochsignifikante Steigungen $(\Delta\delta / \Delta q)$ von 0.82 (93) und 0.58 (92) ppm pro positiver Ladungseinheit, d.h. $\Delta\delta_{Lad}$ ist somit eindeutig verdrillungswinkelabhängig. Für $\Delta\delta_{Lad} = f(\emptyset)$ wurde eine Gerade, sowie eine cosØ-Funktion diskutiert, wie sie beispielsweise auch konjugativ mesomeren Effekten zugrunde liegt. Eine Beteiligung mesomerer Effekte an $\Delta\delta_{Lad}$ konnte aber am Modell eines 2,4,6-Trimethylbenzyl-Kations durch Berechnung der π-Ladungsdichten in Abhängigkeit vom Ø nach der CNDO/2-Methode eindeutig ausgeschlossen werden. Als Erklärung der Verdrillungswinkelabhängigkeit des Ladungsterms $\Delta\delta_{Lad}$ verbleibt die neue Annahme einer Anisotropie des elektrischen Feldeffekts, der bisher durch Projizierung der Ladungsdichten in den Atomkern zur sogenannten atomaren Ladungsichte und als räumlich gleichverteilt, d.h. isotrop, betrachtet wurde.

Durch Modifizierung der an mesitylsubstituierten Benzolderivaten entwickelten Gesetzmäßigkeiten, war die Möglichkeit gegeben, eine Mesitylmethylgruppenaufspaltung $\Delta\delta$ für andere, in dieser Arbeit dargestellte mesitylsubstituierte Annulene in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel näherungsweise zu berechnen:

$$\Delta\delta\,(\emptyset) = \Delta q_{C1} * (\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}(\emptyset) + k_{RC} * \Delta\delta'_{RC}\,(\emptyset)\ \text{ppm}$$

(Δq_{C1} = π-Ladungsdichte des mesitylgebundenen C-Atoms; $(\Delta\delta/\Delta q)'_{Lad}\,(\emptyset)$ = ladungsbedingte Aufspaltung in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel; k_{RC} = Ringstromkorrektur, bezogen auf den Benzolringstrom; $\Delta\delta'_{RC}\,(\emptyset)$ = ringstrombedingte Aufspaltung der Methylbiphenyle in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel).

Für das Mesityl-diphenyl-cyclopropenylium-Kation (1) und das Dimesityl-phenyl-cyclopropenylium-Kation (2) wurden Aufspaltungswerte von 0.00 und 0.11 ppm gemessen, deren Unterschied primär in der unterschiedlichen Verdrillung der Mesitylgruppe begründet ist. Ein Vergleich mit den berechneten Werten weist Verdrillungswinkel $\emptyset$ um 50° (1) und 60° (2) aus. Die Darstellung des Mesityl-di-tert.-butylcyclopropenylium-Kations (3) und des Mesityl-di-n-propylcyclopropenylium-Kations (4), in denen die Mesitylgruppe ausschließlich dem Cyclopropenyliumringstromfeld unterworfen wäre, mißlang auf dem für (1) und (2) vorgesehenen Syntheseweg.

Das Mesitylcyclopentadienyl-Anion (6) und sein olefinischer Vergleichsstandard Mesitylcyclopentadien (7) zeigen identische Aufspaltungen $\Delta\delta$ = 0.16 ppm, aus denen eine Kompensation von Ladungs- und Ringstromanisotropieeffekt gefolgert werden muß. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist bei einem Verdrillungswinkel von 75° gegeben, bei dem ein Ringstromanisotropieanteil von 0.11 ppm, und ein Ladungsanteil gleicher Größe, aber entgegengesetzten Vorzeichens berechnet wird.
Zur Sondierung des Azulenringstroms wurden alle fünf möglichen stellungsisomeren Mesitylazulene (8) - (12) synthetisiert, deren Mesitylmethylgruppenaufspaltungen $\Delta\delta$ sich über einen Bereich von 0.27 bis 0.47 ppm erstrecken.
Die Unterschiede sind auf die Ladungsalternanz im Azulen und primär auf die vom Substitutionsort abhängigen unterschiedlichen Verdrillungsgrade der Mesitylgruppe zurückzu-

führen, doch deutet sich eine höherer Ringstromdichte im Azulen-Fünfring an. Zum Vergleich wurden ringstrombedingte Aufspaltungen $\Delta\delta$ für die Verbindungen (8) - (12) nach dem "Atomaren Punkt-Dipol-Modell" von G. Häfelinger [106] berechnet. Die berechneten Aufspaltungen spiegeln den experimentellen Gang wider, zeigen in ihren Absolutwerten jedoch eine leichte Überbewertung des Ringstromanisotropieefekts.
Bei den im 7-Ring mesitylsubstituierten Azulenium-Kationen (15) - (17) war die Möglichkeit einer Sondierung des Tropylium-Ringstroms gegeben. Die beobachteten Aufspaltungen $\Delta\delta$ von 0.33 bis 0.49 ppm beinhalten im Hinblick auf die anderen mesitylsubstituierten ionischen Hückel-Aromaten (1), (2) und (6) einen vergleichsweise nur noch geringen Ladungsanteil.

Die beobachteten Aufspaltungswerte weisen für das Azulen einen dem Naphthalin, und für das Tropylium-Kation einen dem Benzol vergleichbaren Ringstromanisotropieeffekt aus. Ein Ringstromanisotropieeffekt im Cyclopropenylium-Kation und im Cyclopentadienyl-Anion ist trotz der geringen Aufspaltungswerte ebenfalls als gesichert zu betrachten. Alle genannten Modellverbindungen wurden in dieser Arbeit erstmals synthetisiert.

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

1) Zitat: G. Maier, Marburg; GDCH-Vortrag Tübingen 1974
2) E. Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931)
3) J. Thiele, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 33, 666 (1900)
4) G. Häfelinger, Tetrahedron 27, 4609 (1971)
5) L. Pauling, J.Chem.Phys. 4, 673 (1936)
6) L.M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D.A. Ben-Efraim, J. Gaoni, R. Wolovsky und A.A. Bothner-By, J.Am.Chem. Soc. 84, 4307 (1962)
7) M. Kuhr und H. Musso, Angew.Chem. 81, 150 (1969)
8) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew.Chem. 83, 239 (1971)
9) B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem.Ber. 109, 1184 (1976)
10) M. Kuhr, B. Bock und H. Musso, Chem.Ber. 109, 1195 (1976)
11) F. Hack, Dissertation, Universität Tübingen (1974)
12) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem.Ber. 109, 833 (1976)
13) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem.Ber. 111. 1323 (1978)
14) H.-D. Eßwein, Dissertation, Universität Tübingen (1979)
15) G. Ott, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1976)
16) J.A. D'yakonov und R.R. Kostikov, Russ.Chem.Rev. 36, 557 (1967)
17) A.W. Krebs, Angew.Chem. 77, 10 (1965)
18) D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 764, Thieme, Stuttgart 1971
19) G.L. Closs, Adv.Alicycl.Chem. 1, 53 (1966)
20) R. Breslow, J.Am.Chem.Soc. 79, 5318 (1957)
21) R. Breslow und C. Yuan, J.Am.Chem.Soc. 80, 5991 (1958)
22) R. Breslow und H.W. Chang, J.Am.Chem.Soc. 83, 2367 (1961)

23) J. Ciabattoni und E.C. Nathan, III, J.Am.Chem.Soc. 91, 4766 (1969)
24) R.C. Fuson, P.L. Southwick und S.P. Rowland, J.Am. Chem.Soc. 66, 1109 (1944)
25) H.E. Zimmermann und J.R. Dodd, J.Am.Chem.Soc. 92, 6507 (1970)
26) G.F. Hennion und T.F. Banigan Jr., J.Am.Chem.Soc. 68, 1202 (1946)
27) Picon, Compt.rend. 168, 825 (1919)
28) P.D. Bartlett und L.J. Rosen, J.Am.Chem.Soc. 64, 543 (1942)
29) W.H. Puterbaugh und M.S. Newman, J.Am.Chem.Soc. 81, 1611 (1959)
30) F. Asinger und G. Lock, Monatsh.Chem. 62, 326 (1933)
31) A. Rieche, H. Gross und E. Höft, Org.Synth. Coll.Vol. V, 49 (1973)
32) K.A. Muszkat, D. Gegiou und E. Fischer, J.Chem.Soc. B 7, 662 (1967)
33) J. Thiele, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 34, 68 (1901)
34) K. Alder und H. Holzrichter, Liebigs Ann.Chem. 524, 145 (1936)
35) R. Riemschneider und E.B. Grabitz, Monatsh.Chem. 89, 748 (1958)
36) R. Riemschneider und R. Nehring, Monatsh.Chem. 90, 568 (1959)
37) K. Hafner, Liebigs Ann.Chem. 606, 79 (1957)
38) R. Riemschneider und R. Nerin, Monatsh.Chem. 91, 829 (1960)
39) A.S. Pfau und Pl.A. Plattner, Helv.Chim.Acta 19, 858 (1936)
40) R.D. Haworth, Ann.Repts.Progr.Chem. (Chem.Soc. London) 34, 393 (1937)
41) A.J. Haagen-Smit, Fortschr.Chem.org.Naturstoffe 5, 40 (1948)

42) H. Pommer, Angew.Chem. 62, 281 (1950)
43) M. Gordon, Chem.Revs. 50, 127 (1952)
44) W. Treibs, W. Kirchhof und W. Ziegenbein, Fortschr. Chem.Forsch. 3, 334 (1955)
45) K. Hafner, Angew.Chem. 70, 419 (1958)
46) E. Heilbronner in Non-Benzenoid Aromatic Compounds (Hrsg. D. Ginsburg), S. 171-337, Interscience, New York 1959
47) V.B. Mochalin und Yu.N. Porshnev, Russ.Chem.Rev. 46, 530 (1977)
48) E. Buchner, Liebigs Ann.Chem. 377, 259 (1910)
49) H. Pommer, Liebigs Ann.Chem. 579, 47 (1953)
50) Pl.A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon und K. Zimmermann, Helv.Chim.Acta 33, 1910 (1950)
51) H. Pommer, Arch.Pharm. 291, 23 (1958)
52) K. Ziegler und K. Hafner, Angew.Chem. 67, 301 (1955)
53) K. Hafner, Angew.Chem. 69, 393 (1957)
54) K. Hafner und H. Kaiser, Liebigs Ann.Chem. 618, 140 (1958)
55) K. Hafner, Angew.Chem. 67, 301 (1955)
56) C. Jutz und E. Schweiger, Chem.Ber. 107, 2383 (1974)
57) T. Nozoe, S. Matsumura, Y. Murase und S. Seto, Chem. and Ind. (London) 1955, 1257
58) T. Nozoe, K. Takase und S. Fukuda, Bull.Chem.Soc.Jpn. 44, 2210 (1971)
59) S.E. Reiter, L.C. Dunn und K.N. Houk, J.Am.Chem.Soc. 99, 4199 (1977)
60) D. Copland, D. Leaver und W.B. Menzies, Tetrahedron Lett. 7, 639 (1977)
61) H. Arnold und K. Pahls, Chem.Ber. 89, 121 (1956)
62) E. Bamberger, Liebigs Ann.Chem. 305, 308 (1899)
63) Yu.N. Porshnev, E.M. Tereshchenko und V.A. Churkina, Zhur.Org.Khim. 10, 881 (1974); Chem.Abstr. 81, 403 (1974)
64) Pl.A. Plattner und G. Büchi, Helv.Chim.Acta 29, 1608 (1946)

65) Pl.A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss, Helv.Chim.Acta 29, 1604 (1946)
66) S. Braun und J. Kinkeldei, Tetrahedron 33, 1827 (1977)
67) W. Hückel und E. Schnitzspahn, Liebigs Ann.Chem. 505, 274 (1933)
68) E.D. Bergmann und R. Ikan, J.Am.Chem.Soc. 80, 3135 (1958)
69) K. Hafner und H. Weldes, Liebigs Ann.Chem. 606, 90 (1957)
70) W. König, J.Prakt.Chem. 69, 105, 134 (1904)
71) Th. Zincke und W. Würker, Liebigs Ann.Chem. 338, 107 (1905)
72) K. Hafner, C. Bernhard und R. Müller, Liebigs Ann.Chem. 650, 35 (1961)
73) K. Hafner und K.-D. Asmus, Liebigs Ann.Chem. 671, 31 (1964)
74) Yu.N. Porshnev, E.M. Tereshchenko, V.B. Mochalin und V.V. Titov, Zhur.Org.Khim. 10, 853 (1974); Chem.Abstr. 81, 313 (1974)
75) K. Zeitz, Dissertation, Universität Tübingen (1979)
76) F. Sorm, Collect.Czech.Chem.Commun. 12, 251 (1947); Chem.Abstr. 42, 555 (1948)
77) M. Strell und K. Rost, Chem.Ber. 90, 1905 (1957)
78) J.I.G. Cadogan, J.Chem.Soc. 1962, 4257
79) G.W. Wheland und D.E. Mann, J.Chem.Phys. 17, 246 (1949)
80) A.E. Sherndal, J.Am.Chem.Soc. 37, 167, 1537 (1915)
81) D. Meuche, B.B. Molloy, D.H. Reid und E. Heilbronner, Helv.Chim.Acta 46, 2483 (1963)
82) Pl.A. Plattner und E. Heilbronner, Helv.Chim.Acta 30, 910 (1947)
83) Pl.A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst, Helv. Chim.Acta 30, 1100 (1947)
84) Pl.A. Plattner, Helv.Chim.Acta 24, 283 E (1941)
85) R. Pariser, J.Chem.Phys. 25, 1112 (1956)
86) A. Julg, J.Chim.Phys. 52, 377 (1955)

87) R.D. Brown und M.L. Heffernan, Austral.J.Chem. 13, 38 (1960)
88) C.A. Coulson und H.C. Longuet-Higgins, Rev.Sci.Instr. 85, 929 (1947)
89) R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, Chem.Phys.Letters 3, 37 (1969)
90) O. Bastiansen und J.L. Derissen, Acta Chem.Scand. 20, 1319 (1966)
91) W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton und J.A. Pople, GAUSSIAN 70: Ab initio SCF-MO Calculations on Organic Molecules; QCPE Nr. 236 (1973); der TR 440 angepaßt durch C. Regelmann
92) C.C.J. Roothaan, Revs.Mod.Phys. 23, 69 (1951)
93) P.C. Lauterbur, J.Am.Chem.Soc. 83, 1838 (1961)
94) H. Spiesecke und W.G. Schneider, Tetrahedron Lett. 14, 468 (1961)
95) S. Braun und J. Kinkeldei, Tetrahedron 33, 3127 (1977)
96) K.P. Zeller, Persönliche Mitteilung; K.P. Zeller und S. Berger, Tetrahedron im Druck
97) M. Beyer, Dissertation, Universität Tübingen (1979)
98) F. London, J.Phys.Radium 8, 397 (1937)
99) J.A. Pople, J.Chem.Phys. 24, 1111 (1956)
100) J.A. Pople, Mol.Phys. 1, 175 (1958)
101) J.S. Waugh und R.W. Fessenden, J.Am.Chem.Soc. 79, 846 (1957)
102) C.E. Johnson und F.A. Bovey, J.Chem.Phys. 29, 1012 (1958)
103) C.W. Haigh und R.B. Mallion, Org.Magn.Reson. 4, 203 (1972)
104) H. Kuhn, F. Baer und W. Regel, Z.Naturforsch. 22, 103 (1967)
105) H. Kuhn, J.Chem.Phys. 17, 1198 (1949)
Chimia 15, 53 (1961)
106) G. Häfelinger, Tetrahedron Lett. 22, 2011 (1979)
107) H.M. McConnell, J.Chem.Phys. 27, 226 (1957)

108) U. Brotzeller, J. Nyitrai und H. Musso, Chem.Ber., im Druck

109) G. Häfelinger und J. Strähle, Z.Naturforsch., Teil B 31, 1155 (1976)

110) K. Zeitz, H. Oberhammer und G. Häfelinger, Z.Naturforsch., Teil B 32, 420 (1977)

111) J.P. Maier und D.W. Turner, Faraday Discussions 54, 149 (1972)

112) M. Westermayer, Programm REGNEB, unveröffentlicht; durchgeführt von M. Westermayer

113) P.A. Dobosh, CNINDO: CNDO and INDO Molceular Orbital Program (FORTRAN IV), QCPE Nr. 141 (1972); gerechnet von C. Regelmann an der TR 440

114) M. Westermayer, Dissertation, Universität Tübingen (1980)

115) M.P. Schweizer, S.J. Chan, G.K. Helmkamp und P.O.P. Ts'o, J.Am.Chem.Soc. 86, 696 (1964); gerechnet von M. Westermayer über das Programm APUDIMO [114]

116) M. Sundaralingam und L.H. Jensen, J.Am.Chem.Soc. 88, 198 (1966)

117) Programm APUDIMO [114]; gerechnet von C. Regelmann an der TR 440

118) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 702

119) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 616

120) M.P. Ivitsky, Bull.Soc.Chim.Fr. 35, 357 (1924)

121) M.S. Newman und R.E. Dessy, Org.Synth.Coll.Vol.IV, 792 (1963)

122) V. Boekelheide und H. Kaempfen, Org.Synth.Coll.Vol. IV, 601 (1963)

123) R.B. Moffett, Org.Synth.Coll.Vol. IV, 238 (1963)

124) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 441

125) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 519

126) J. Morrison und V. Boekelheide, Org.Synth.Coll.Vol. V, 545 (1963)

127) W.E. Bachmann und W.S. Struve, J.Am.Chem.Soc. 63, 2589 (1941)

128) Sukh Dev, J.Indian Chem.Soc. 30, 815 (1953); Chem.Abstr. 43, 3117 (1955)

129) E.D. Bergmann und R. Ikan, J.Am.Chem.Soc. 78, 1482 (1956)

Meine akademischen Lehrer waren

Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack und die Herren
Professoren E. Bayer, E. Breitmaier, G. Häfelinger,
H.P. Hagenmaier, M. Hanack, G. Jung, G. Kortüm, H. Krüger,
W. Kraus, E. Lindner, H. Mauser, H. Machleidt, H. Meier,
E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Opitz,
H. Pauschmann, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff,
W. Schweitzer, F.F. Seelig, H. Stegmann, E. Stumpp,
H. Suhr, W. Voelter und W. Zeil.

LEBENSLAUF

Günther Ott, geboren am 14.4.1948 in Salmendingen. Sohn des Landwirts Anton Ott (+ 1970) und seiner Frau Katharina, geb. Dorn.

1954 - 1958	Grundschule in Salmendingen/Zollern-Alb-Kreis
April 1958	Staatliches Gymnasium in Sigmaringen/ Baden-Württemberg und Eintritt in das dortige katholische Internat "Studienheim St. Fidelis"
Okt. 1966	Abitur
Okt. 1966	Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
April 1967 - Sept. 1968	Ableistung der Wehrpflicht bei der Bundeswehr
Okt. 1968	Wiederaufnahme des Chemiestudiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Sept. 1971	Diplomvorprüfung
Okt. 1975	Diplomhauptprüfung
Dez. 1975 - Dez. 1976	Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Häfelinger: "Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von mesitylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen"
April 1977 - Sept. 1979	Experimenteller Teil der vorliegenden Dissertation "Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung mesitylsubstituierter nichtbenzoider Aromaten zum Nachweis von Ringstromanisotropieeffekten" unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Forststraße 58 Telefon 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Forststraße 58 Telefon 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1